Postverlagsort Leipzig

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

UNTER MITWIRKUNG VON

A. BUTENANDT (BERLIN-DAHLEM) P. DEBYE (BERLIN-DAHLEM) F. K. DRESCHER-KADEN (GÖTTINGEN) H. v. FICKER (WIEN) R. GRAMMEL (STUTTGART)

O. HAHN (BERLIN-DAHLEM) M. HARTMANN (BERLIN-DAHLEM) F. KÖGL (UTRECHT) M. v. LAUE (BERLIN) E. v. d. PAHLEN (POTSDAM)

F. SAUERBRUCH (BERLIN) H. SPEMANN (FREIBURG I. BR.) H. STILLE (BERLIN) F. v. WETTSTEIN (BERLIN-DAHLEM)

HERAUSGEGEBEN VON

FRITZ SÜFFERT

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

UND

ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

HEFT 39 (SEITE 649—664) 29. SEPTEMBER 1939 27. JAHRGANG

INHALT:

Die Brownsche Molekularbewegung. Von EUGEN KAPPLER. (Mit 9 Figuren) 649

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN:

Dichteabhängigkeit der Verschiebung hoher Alkaliserienlinien durch Fremdgase. Von CHR. FÜCHTBAUER und GÜNTHER HÄUSLER. (Mit 1 Figur) 658

Anregung von Kettenpolymerisationen durch freie Radikale II. Von G. V. SCHULZ. (Mit 1 Figur) 659

Die Wirkung der Bauchganglienkette auf die Ausfärbung der Imaginalaugen von Ephestia kühniella Z. Von SILVIO RANZI. (Mit 2 Figuren) 660

Elektrolytische Leitfähigkeit und Wasserstoffbrückenbindung. Von P. WULFF 661

BESPRECHUNGEN:

Jahresbericht der Photographie, Kinematographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1937. (Ref.: J. Eggert) 661

EICHLER, O., Kaffee und Koffein. (Ref.: J. Großfeld) 662

MITTEILUNGEN AUS DER ENTOMOLOGIE: Über die Wirtswahl bei Insekten. Ein neues Beispiel biologischer Schädlingsbekämpfung. Blattlausmelkende Fliegen. (Ref.: Albrecht Hase) . . . 662

Vor kurzem erschien:

Die Erde als Planet

Von Dr. **Karl Stumpff**

a. o. Professor an der Universität Berlin, Observator am Meteorologischen Institut der Universität Berlin

Mit 50 Abbildungen. IV, 158 Seiten. 1939. Gebunden RM 4.80

(„Verständliche Wissenschaft", Band 42)

Alles menschliche Leben spielt sich auf der Oberfläche eines kleinen kugelförmigen Himmelskörpers ab, der Erde, die als Planet die Sonne umkreist. Lebensbedingungen, Entwicklung und Schicksal der Menschheit sind daher aufs engste mit diesem Gestirn verknüpft. Die Erforschung der Erde, ihrer Größe und Gestalt, ihrer körperlichen Beschaffenheit, ihrer Bewegung, ihrer Einordnung in die sie umgebende Welt und ihrer Wechselbeziehungen zu anderen Gestirnen ist daher seit Jahrtausenden eine der wichtigsten Aufgaben menschlicher Wissenschaft gewesen. Die fortschreitende Erkenntnis der kosmischen Stellung der Erde kann geradezu als Grundlage und Maßstab der Kulturentwicklung der Völker angesehen werden, denn die Fortschritte in dieser Erkenntnis bestimmen den geistigen Horizont der verschiedenen Kulturepochen und damit den Rahmen des gesamten Weltbildes, das die größten Denker und Forscher für ihr Jahrhundert geschaffen haben, und in das alles andere sich einfügte.

Das vorliegende Buch zeigt im einzelnen, wie tief die Ergebnisse der Wissenschaft von den planetaren Eigenschaften unserer Erde in das Gefüge der menschlichen Lebensordnung eingreifen. Nur wenige Beispiele: Die Erforschung der Erdgestalt war die Vorbedingung zur Eroberung des Lebensraumes der Völker. Die Kenntnis der Erdbewegung lieferte die Hilfsmittel für die Orientierung auf dem Meere und damit zur Entwicklung der Seefahrt. Längenmaße, Zeitrechnung (Kalender!) und Zeitmessung (Tageseinteilung, Uhren!) gehen auf Größe und Bewegung der Erde zurück. Ebbe und Flut des Meeres wurden durch den Lauf des Mondes um die Erde bestimmt. Die Strahlung der Sonne ist die Grundlage des irdischen Lebens überhaupt, usw.

Inhaltsverzeichnis:

Die Erde im Weltbild des Menschen. — Die Erde ist eine Kugel. — Die Erde dreht sich. — Orientierung auf der Erdoberfläche. — Die Erde wandert um die Sonne. — Erde und Mond — ein Doppelgestirn. — Lebensspenderin Sonne. — Erdpole und Erdmagnetismus. — Der Körperbau des Planeten Erde. — Erde, Weltall und Leben. — Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen wöchentlich und können im In- und Auslande durch jede Sortimentsbuchhandlung oder jede Postanstalt bezogen werden. Preis vierteljährlich RM 9.60. Hierzu treten bei direkter Zustellung unter Kreuzband die Versandspesen bzw. beim Bezuge durch die Post die postalische Bestellgebühr. Einzelpreis dieses Heftes RM 1.— zuzüglich Porto. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Studierende, ferner Ärzte in nicht vollbezahlter Stellung erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%.

Manuskripte, Bücher usw. an

Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 22/24, erbeten.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung (entsprechend § 42 des Verlagsgesetzes) der in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihre Verwendung für fremdsprachliche Ausgaben vor.

Anzeigen werden von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe erfragen. Letzter Annahme-Termin: 12 Tage vor Erscheinen der betreffenden Nummer.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 22/24
Fernsprecher: 21 81 11.

Molekülspektren

und ihre Anwendung auf chemische Probleme

Von

Dr. **H. Sponer**

a. o. Professor an der Universität Göttingen, z. Zt. Universität Oslo

(„Struktur und Eigenschaften der Materie", 15. und 16. Band)

I. Tabellen. VI, 154 Seiten. 1935. RM 16.—; gebunden RM 17.60

II. Text. Mit 87 Abbildungen. XII, 506 Seiten. 1936. RM 36.—; gebunden RM 37.80

Jeder Band ist einzeln käuflich!

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Das Kristallzeichnen

auf Grundlage der stereographischen Projektion

Von

H. Tertsch

Mit 34 Textabbildungen. V, 38 Seiten. 1935

RM 3.60

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

27. Jahrgang | 29. September 1939 | Heft 39

Die Brownsche Molekularbewegung.

Von EUGEN KAPPLER, München.

Einleitung.

In der BROWNschen Bewegung (Br. B.) sehen wir heute einen der eindrucksvollsten Beweise für die Existenz der Moleküle und für ihre Bewegung. Wir verstehen darunter die unregelmäßige Bewegung eines Körpers von wahrnehmbaren Dimensionen, die verursacht wird durch zufällige Impulse von atomaren Gebilden, den unsichtbaren Bestandteilen des den Körper umgebenden Mediums, mit dem er im thermischen Gleichgewicht steht. Der Körper kann entweder mit freiem oder mit bewaffnetem Auge wahrnehmbar sein; wir wollen einen solchen Körper kurz ein BROWNsches Teilchen (Br. T.) nennen. Entdeckt wurde die Erscheinung im Jahre 1827 von dem Botaniker ROBERT BROWN[1] an mikroskopisch kleinen, in einer Flüssigkeit schwebenden Teilchen*. In diesem Falle sind es die unsichtbaren Moleküle der Flüssigkeit, welche infolge ihrer dauernden unregelmäßigen Wärmebewegung das Teilchen in Bewegung versetzen. Freilich hat es etwa 80 Jahre gedauert, bis die eben ausgesprochene Deutung Allgemeingut geworden ist. Nach BROWN, der in der Erscheinung die aller Materie zugrunde liegenden Urmoleküle zu sehen glaubte, wurden verschiedene Erklärungsversuche gegeben. Manche Forscher sahen die Ursache in Flüssigkeitsströmungen, andere versuchten elektrische Kräfte dafür verantwortlich zu machen. CHR. WIENER[2] war wohl der erste, der die heutige Auffassung, wenn auch noch unklar, vertreten hat. In den Arbeiten von CARBONELLE[3] und DELSAULX[4] sind unsere heutigen Vorstellungen schon ganz deutlich ausgesprochen. Eine Entscheidung über ihre Richtigkeit war aber erst möglich geworden, nachdem in den Jahren 1905 und 1906 durch die Arbeiten von EINSTEIN[5] und SMOLUCHOWSKI[6] die Berechnung einer *der Messung zugänglichen* Größe gelang, des mittleren Verschiebungsquadrates. Bis dahin waren die Beobachtungen bei dieser Sachlage naturgemäß meist nur qualitativer Natur. Man hatte festgestellt — wobei allerdings die einzelnen Arbeiten sich zum Teil widersprechen — daß die Bewegung vollkommen unregelmäßig ist; daß sie allgemein ist und bei allen Substanzen auftritt, wenn sie nur genügend fein pulverisiert werden; daß sie von unbegrenzter Dauer ist; daß sie mit wachsender Temperatur lebhafter wird; daß kleinere Teilchen sich lebhafter bewegen als größere; daß endlich eine Abhängigkeit von der Viskosität der Flüssigkeit besteht derart, daß bei kleinerer Viskosität die Bewegung lebhafter wird. F. EXNER[7] hat allerdings im Jahre 1900 exakte Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt, die aber Werte ergaben, welche um einige Zehnerpotenzen kleiner waren als nach der weiter unten zu besprechenden Beziehung (1) zu erwarten ist. Dieses Ergebnis bildete eine Schwierigkeit für die kinetische Auffassung, es steht aber, wie wir später sehen werden, nicht im Widerspruch zu ihr.

I. Die Molekularbewegung.

Wir stellen uns vor, daß die Moleküle eines Körpers von der absoluten Temperatur T in dauernder Bewegung begriffen sind. Das Charakteristische dieser Bewegung ist ihre vollkommene Regellosigkeit — eine Folge der dauernden Zusammenstöße der Moleküle untereinander. Ihre Energie bezeichnen wir als Wärme. Zufuhr von Wärme bedeutet also Vergrößerung der Energie dieser ungeordneten Molekülbewegung. Die möglichen Bewegungsformen der Moleküle sind fortschreitende Bewegung, Rotation, Schwingungen der einzelnen Atome, aus denen das Molekül zusammengesetzt ist, gegeneinander oder auch Schwingungen benachbarter Moleküle gegeneinander, endlich kommen noch Bewegungen der inneren Bestandteile des Atoms in Frage. Offenbar ist die Wärmemenge, die man benötigt, um die Temperatur einer bestimmten Menge der betreffenden Substanz (etwa von einem Mol) um 1° zu erhöhen, um so größer, je mehr Bewegungsformen vorkommen. Wie die Erfahrung zeigt (Messungen der Molwärme), treten nun keineswegs alle die genannten Bewegungsformen auf, und zwar deren um so weniger, je tiefer die Temperatur ist. Dies führt uns zu der Annahme, daß die Energieänderungen bei den einzelnen Bewegungsformen quantenhaft erfolgen, d. h. in ganzzahligen Vielfachen eines Mindestquantums, dessen Größe für die betreffende Bewegungsform und das betreffende Molekül charakteristisch ist. Dieses Mindestquantum ist z. B. bei der Schwingung und bei der Rotation um so kleiner, je größer die Masse bzw. das Trägheitsmoment des Moleküls ist. Nach dieser Vorstellung kann eine Bewegungsform nicht auftreten, wenn die Temperatur so niedrig ist, daß die im Mittel für eine Bewegungsform zur Verfügung stehende Energie kleiner ist als dieses Mindestquantum. Während wir bei idealen Gasen und festen Körpern sichere Vorstellungen über die vorhandenen Bewegungsformen haben, fehlt uns bis heute ein genaues Bild von der Molekularbewegung bei den Flüssigkeiten. Indessen läßt sich auch ohne diese Kenntnis mit Hilfe der stati-

* Wie BROWN in den zitierten Arbeiten bemerkt, ist die Erscheinung wahrscheinlich schon vor ihm von mehreren Forschern beobachtet worden; er nennt unter anderen LEEUWENHOEK (um 1650).

stischen Mechanik eine sehr allgemeine Aussage machen, mit deren Hilfe wir wichtige Schlüsse auf die Br. B. ziehen können, wie gesagt, *auch ohne daß wir über die Molekularbewegung des Mediums, mit dem das Br. T. in Wechselwirkung steht, genau Bescheid wissen.* Das ist der Gleichverteilungssatz der Energie. Nach ihm hat im Mittel die kinetische Energie pro Molekül für jede Bewegungsform (pro Freiheitsgrad) den Betrag $kT/2$, wo k ($= 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad) die BOLTZMANNsche Konstante ist. Der Satz gilt allerdings mit der Einschränkung, daß die betrachtete Bewegungsform voll angeregt ist, d. h. die Temperatur muß hoch genug sein, so daß $kT/2$ groß ist, verglichen mit dem für die Bewegungsform charakteristischen Mindestquantum. Ferner enthält der Satz gewisse Voraussetzungen statistischer Art bezüglich der Definition der Gleichhäufigkeit verschiedener Mikrozustände, Voraussetzungen, die wir mit dem Ausdruck BOLTZMANNsche Statistik kennzeichnen, auf die wir aber hier nicht näher einzugehen brauchen; es genügt, darauf hinzuweisen, daß sie bei der Betrachtung der Br. B. erfüllt sind. Im übrigen ist der Satz aber ganz allgemein, *er ist insbesondere frei von irgendwelchen Annahmen über den Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den Molekülen (z. B. Art und Häufigkeit der Zusammenstöße).* Darin liegt eben gerade das Wesen und die Leistungsfähigkeit der statistischen Forschungsmethode. Abgesehen von den obenerwähnten Einschränkungen folgt der Gleichverteilungssatz einfach aus der Grundvorstellung der vollkommenen Regellosigkeit der Molekularbewegung. Freilich ist dieser wichtigste Ausgangspunkt eine Annahme, denn die vollkommene Unordnung der Molekularbewegung ließ sich bisher aus dem Charakter der Bewegungsgleichungen für die Moleküle nur mit Hilfe einer Hypothese beweisen, der sog. Quasiergodenhypothese.

Daß die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad und pro Molekül gerade $kT/2$ ist, gleichgültig, was für eine Bewegungsform vorliegt, liegt daran, daß sie immer eine quadratische Funktion der Geschwindigkeit ist. Besitzt eine Bewegungsform auch potentielle Energie (wie z. B. die Schwingung), so entfällt im Mittel auch auf sie ein ganz bestimmter Energieanteil, dessen Größe aber von dem der Bewegung zugrunde liegenden Kraftfeld abhängt. Er ist z. B. bei der harmonischen Schwingung pro Freiheitsgrad ebenfalls gleich $kT/2$, weil hier die potentielle Energie auch eine quadratische Funktion der Lagenkoordinate ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie einer bestimmten Bewegungsform den Wert $\varepsilon = \varepsilon_{kin} + \varepsilon_{pot}$ besitzt, ergibt sich proportional zu $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{(\varepsilon_{kin}+\varepsilon_{pot})}{kT}}$. Daraus folgt für solche Fälle, in denen die potentielle Energie unabhängig von der Geschwindigkeit ist und nur von der Lage abhängt, daß die mittlere kinetische Energie unabhängig von der potentiellen Energie, d. h. in jeder Lage denselben Wert hat (MAXWELL-BOLTZMANNsches Verteilungsgesetz).

Nach dem Gleichverteilungsgesetz ist also z. B. die mittlere kinetische Translationsenergie eines Moleküls der Masse m $\frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$ unabhängig von der Masse des Moleküls. In einem Gemisch von Molekülen verschiedener Masse verhalten sich somit die mittleren Geschwindigkeiten umgekehrt wie die Wurzeln aus den Massen. Da keinerlei Beschränkung hinsichtlich der Masse vorliegt, so können wir ein in einer Flüssigkeit oder in einem Gas schwebendes Br. T. mit der Masse $M \gg m$ als ein Riesenmolekül betrachten, dessen kinetische Translationsenergie pro Freiheitsgrad also

$$\frac{M}{2}\overline{v^2} = \frac{kT}{2} \qquad (1)$$

sein muß; entsprechend ist seine Rotationsenergie pro Freiheitsgrad

$$\frac{I\overline{\omega^2}}{2} = \frac{kT}{2} \qquad (2)$$

(I = Trägheitsmoment, ω = Winkelgeschwindigkeit des Teilchens). Dies ist die einfachste Folgerung, die sich für die BROWNsche Bewegung ergibt, wenn man ihren Ursprung in der thermischen Bewegung der Moleküle des umgebenden Mediums sieht. Der Gleichverteilungssatz ist ganz unbedenklich auf die Bewegung eines Br. T. anzuwenden, da seine Voraussetzungen wegen der großen Masse des Teilchens erfüllt sind*. Wir wollen nochmals betonen, daß (1) und (2) unabhängig davon gelten, auf welche Art das Br. T. seine Bewegungsantriebe durch die Moleküle bekommt.

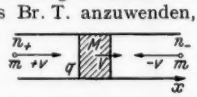


Fig. 1.

Wenn auch gegen die oben dargelegte Schlußweise nichts einzuwenden ist, so besteht doch das Bedürfnis nach einer Vorstellung über den Mechanismus, wie ein Teilchen von einer rund 10^9mal größeren Masse als die Molekülmasse, das (in einer Flüssigkeit) pro Sekunde größenordnungsmäßig 10^{13} Stöße von allen Seiten erhält, überhaupt in Bewegung versetzt werden kann. Müßte die Wirkung dieser Stöße bei ihrer Vielzahl sich nicht aufheben? Dieser Einwand wurde 1879 von V. NAEGELI[8] erhoben. Er läßt sich, wie SMOLUCHOWSKI[6] gezeigt hat, durch eine einfache Wahrscheinlichkeitsbetrachtung widerlegen.

Wir wollen zunächst mit Hilfe eines einfachen Modells die Stoßvorgänge betrachten; wir erhalten damit zwar keine quantitativ richtigen Resultate, können aber daraus das physikalisch Wichtige ersehen. Unser Br. T. mit der Masse M habe zylindrische Form mit dem Querschnitt q (Fig. 1); es soll nur in Richtung der Zylinderachse (x-Richtung) beweglich sein und habe die Geschwindigkeit V. Wir können uns dieses Modell verwirklicht denken durch einen in einem Zylinder reibungslos beweglichen Kolben. Der Kolben werde

* Für die Rotationsbewegung würden Abweichungen von (2) für ein Gummigutteilchen von 1 μ Durchmesser erst unterhalb einer Temperatur von 10^{-18}° abs. zu erwarten sein.

zu beiden Seiten von Molekülen (m) elastisch gestoßen, deren Geschwindigkeit für alle Moleküle konstant $= v$ sein soll und deren Bewegungsrichtung die $+x$- bzw. $-x$-Richtung sein soll. Nur die ***Zahl*** der in 1 ccm enthaltenen Moleküle soll rechts und links zufälligen Schwankungen unterworfen sein; ihr zeitlicher Mittelwert sei ν. In einem gegebenen Moment seien links $n_+ = \nu + \Delta n_+$ und rechts $n_- = \nu + \Delta n_-$ Moleküle pro Kubikzentimeter vorhanden. Man sieht zunächst folgendes: Wegen der verschiedenen Relativgeschwindigkeit der Moleküle gegenüber dem nach rechts bewegten Kolben ist die Stoßzahl pro Sekunde und der beim Einzelstoß an das Teilchen übertragene Impuls rechts größer als links. Daraus ergibt sich im Mittel ein einseitiger Einfluß, welcher der Geschwindigkeit V des Kolbens entgegenwirkt; d. h. eine Reibung. In dem Ausdruck für den pro sec übertragenen Impuls steht somit ein Glied $-8\nu m v q V$, was einer der Geschwindigkeit V proportionalen Reibungskraft entspricht. Zu diesem systematischen Einfluß kommt noch ein im Vorzeichen rasch wechselnder Impuls $2mv^2q(\Delta n_+ - \Delta n_-)$, der im Mittel $= 0$ ist — als Folge der zufälligen Schwankungen der Zahl der Moleküle, was einer nach Vorzeichen und Größe zufällig wechselnden Kraft entspricht. Um ein Urteil über die Größe dieses unsystematischen Gliedes zu bekommen, hat man den quadratischen Mittelwert zu bilden, der sich nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung proportional zur mittleren Molekülzahl ν ergibt. Die zeitlich unregelmäßigen Impulse heben sich also trotz ihrer Vielzahl keineswegs auf, sondern ihre Wirkung wächst sogar mit der Zahl der Moleküle.

Bei Berücksichtigung des Umstandes, daß auch die Geschwindigkeiten der Moleküle der Richtung und Größe nach Schwankungen unterworfen sind, erhält man unter Zugrundelegung des MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für das Reibungsglied $-2\nu m\bar{v}qV = -pV$ und für das mittlere Quadrat des unsystematischen Gliedes $4\nu m\bar{v}qkT$, wo $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit ist. *Wir bemerken, daß das Verhältnis des mittleren Quadrates der unregelmäßigen Impulse zur Reibung p unabhängig von der Zahl der Moleküle, universell $= 2kT$ ist.*

Es ist also sinnvoll, die Wirkung der Stöße auf *eine Reibungskraft* und auf *eine zeitlich unregelmäßig wechselnde Kraft* zurückzuführen. Letztere liefert die eigentlichen BROWNschen Schwankungen, während erstere für einen Ausgleich der Energie des Br. T. und der Molekülenergie sorgt. Beide Kräfte sind von derselben Größenordnung, wenn die Geschwindigkeit des Teilchens von der nach (1) gegebenen Größenordnung ist. Bei Geschwindigkeiten, die gegenüber der aus (1) berechneten sehr groß sind, tritt praktisch nur die Reibungskraft in Erscheinung — entsprechend unseren Erfahrungen an makroskopischen Bewegungen. Daß die makroskopische Reibungskraft identisch ist mit der bei der Molekularbewegung auftretenden, hat der Verfasser experimentell nachgewiesen[9]. Selbstverständlich besteht zwischen den beiden Kräften, die ja einen gemeinsamen Ursprung haben, eine Beziehung, die wir weiter unten kennenlernen werden (9). Sie ist besonders wichtig, da aus ihr eine Reihe von Eigentümlichkeiten der Br. B. folgt.

II. Die kräftefreie Brownsche Bewegung.

Theorie: Wir betrachten ein Br. T. mit der Masse M und der Geschwindigkeit V; der zurückgelegte Weg sei s. Die Bewegungsgleichung lautet

$$M\frac{dV}{dt} = \mathfrak{K}(t) = -pV + F(t). \qquad (3)$$

Rechts steht die auf das Teilchen wirkende, mit der Zeit t wechselnde Kraft $\mathfrak{K}(t)$, welche von den Molekülstößen herrührt. Nach LANGEVIN[10] zerlegen wir $\mathfrak{K}$ den obigen Überlegungen entsprechend in zwei Teile, in die Reibungskraft $-pV$ und in eine unsystematische Kraft $F(t)$. Über F machen wir mit ORNSTEIN[11] folgende Annahmen: 1. der Mittelwert von F, den man bekommt, wenn man viele unabhängige Teilchen von derselben momentanen Geschwindigkeit V_0 betrachtet (oder ein und dasselbe Teilchen zu verschiedenen Zeitpunkten, wenn es gerade die Geschwindigkeit V_0 hat), also $\overline{F}^{V_0}$ soll $= 0$ sein*. 2. $F(t)$ soll eine im Vorzeichen sehr rasch wechselnde Funktion der Zeit sein. („Rasch wechselnd" heißt hier schnell verglichen mit der Zeit, innerhalb welcher keine merkliche Geschwindigkeitsänderung des Teilchens erfolgt; letztere Zeit ist, wie wir nachher sehen werden, von der Größenordnung M/p.) Aus den über die unsystematische Kraft F gemachten Annahmen folgt für den Impuls $I = \int_0^\tau F(t)\,dt$, der von F innerhalb einer Zeit τ auf das Teilchen übertragen wird, die groß ist, verglichen mit jener Zeit, innerhalb der aufeinanderfolgende Werte von F noch voneinander abhängig sind: Der Mittelwert des Quadrates von I wächst proportional τ, d. h. $\overline{I^2} = \vartheta\tau$**. ϑ bedeutet also das mittlere Impulsquadrat der Kraft F pro sec.

Die Integration von (3) und darauffolgende Mittelung liefert bei Berücksichtigung der über $F(t)$ gemachten Annahmen für die mittlere Bewegung des Teilchens

$$\overline{V}^{V_0} = V_0 e^{-\frac{p}{M}t} \quad (4) \quad \text{und} \quad \bar{s}^{V_0} = \frac{V_0}{p/M}\left(1 - e^{-\frac{p}{M}t}\right). \quad (5)$$

Dies ist die Geschwindigkeit (der Weg), die (den) im Mittel ein Teilchen nach der Zeit t besitzt (zurückgelegt hat), wenn es zur Zeit 0 die Geschwindigkeit V_0 besessen hat. Die eigentlichen Schwankungen sind herausgemittelt, es verbleibt die

* Das Zeichen ^{V_0} bedeutet, daß der Mittelwert über solche Teilchen gebildet ist, die zur Zeit o die Geschwindigkeit V_0 hatten.

** Dies entspricht dem Ergebnis der Wahrscheinlichkeitsrechnung, wonach der Mittelwert des Quadrats einer Summe von n Größen, die je nach Zufall positiv oder negativ sein können, proportional zu n ist.

Wirkung der systematischen Reibungskraft; die mittlere Bewegung unseres Teilchens ist also dieselbe wie die makroskopische Bewegung beim alleinigen Vorhandensein der Reibung. Ferner findet man für das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit nach einer im Vergleich zu M/p großen Zeit, nach der nach (4) der Einfluß der Anfangsgeschwindigkeit abgeklungen ist:

$$\overline{V^2} = \frac{\vartheta}{2pM}. \tag{6}$$

Ferner findet man durch zweimalige Integration von (3) und Mittelung für das nach der Zeit t erreichte mittlere Verschiebungsquadrat

$$\overline{s^2} = \frac{\vartheta}{p(p/M)^2 M}\left(\frac{p}{M}t - 1 + e^{-\frac{p}{M}t}\right) \tag{7}$$

was für Zeiten $t \gg M/p$ übergeht in

$$\overline{s^2} = \frac{\vartheta}{p^2}t. \tag{8}$$

Die Ergebnisse (6), (7) und (8) zeigen, in welcher Weise die beiden Bestandteile unserer Kraft $\mathfrak{K}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat und das mittlere Verschiebungsquadrat bestimmen. Sie gelten ganz allgemein, welcher Art die Wechselwirkungen zwischen Br. T. und umgebendem Medium auch sein mögen. Vorausgesetzt ist nur, daß die Zerlegung von $\mathfrak{K}$ und die über F gemachten Annahmen statthaft sind. Die Berechnung von $\overline{V^2}$ bzw. $\overline{s^2}$ verlangt nun aber die Berechnung von ϑ und p, was andererseits die Kenntnis des Mechanismus der Stoßvorgänge voraussetzt. Dieses ist im allgemeinen aber nicht der Fall. Wir können aber zwischen ϑ und p eine Beziehung herleiten, die frei von speziellen Annahmen über den Stoßmechanismus ist und die sich ergibt, wenn wir mit den allgemeinen Forderungen der statistischen Mechanik nicht in Widerspruch geraten wollen. Die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes verlangt ja:

$$\overline{V^2} = \frac{kT}{M} = \frac{\vartheta}{2pM}, \quad \text{d. h.} \quad \vartheta = 2kTp. \tag{9}$$

Daraus folgt dann für $\overline{s^2}$:

$$\overline{s^2} = \frac{2kT}{M(p/M)^2}\left(\frac{p}{M}t - 1 + e^{-\frac{p}{M}t}\right)^{11,12} \tag{10}$$

bzw. für $t \gg M/p$:

$$\overline{s^2} = \frac{2kT}{p}t. \tag{11}$$

Es ist nun bemerkenswert, daß für einige spezielle Stoßmechanismen die Beziehung (9) bewiesen werden konnte. ZEILINGER[13] hat für ein in einem verdünnten Gas schwebendes kugelförmiges Teilchen (freie Weglänge $\gg$ Teilchenradius) ϑ und p für drei verschiedene Stoßmechanismen berechnet (vollkommen elastische Reflexion, vollkommen diffuse Reflexion, Kondensation und Wiederverdampfung). Die Rechnung ergab in den drei Fällen verschiedene Werte für ϑ und p, aber das Verhältnis ϑ/p ergab sich universell zu $2kT$ *.

* In Übereinstimmung mit unserer Rechnung auf S. 651.

Auffallend ist, daß für Teilchen mit gleicher Reibung (bei Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes heißt dies für Teilchen gleicher Größe [s. weiter unten]) *das mittlere Verschiebungsquadrat unabhängig von der Masse des Teilchens ist* (allerdings nur für $t \gg M/p$!). Dies liegt daran, daß ein Teilchen mit größerer Masse nach (1) im Mittel zwar eine kleinere Geschwindigkeit besitzt, daß aber wegen der größeren Trägheit nach (4) eine bestimmte Geschwindigkeit länger vorhält — zwei Wirkungen, die sich aufheben.

Man kann dies ebenfalls durch eine einfache modellmäßige Betrachtung einsehen, wobei wir uns auf die eindimensionale Br. B. beschränken wollen. Wir denken uns, der Weg s soll aus einzelnen gleichgroßen Verschiebungen l entstanden sein, die unabhängig voneinander nach Zufall positiv oder negativ sein können. Nach einer langen Zeit t sollen n unabhängige Verschiebungen l stattgefunden haben. Dann ist $\overline{s^2} = n\overline{l^2}$ und $n = t/\tau$, wo τ die Zeitdauer der Einzelverschiebung l ist. Bei Teilchen verschiedener Masse ist nun sowohl l als τ verschieden. Nach (5) haben wir für τ die Zeit zu setzen, nach der $e^{-\frac{p}{M}t}$ auf einen bestimmten Bruchteil α abgenommen hat; diese Zeit ist aber proportional zu M/p zu setzen, also $\tau = \beta \cdot \frac{M}{p}$ und $l = (1-\alpha)\frac{V_0}{p/M}$, wobei für V_0 die aus (1) folgende mittlere Geschwindigkeit zu setzen ist, d. h.

$$\overline{l^2} = (1-\alpha)^2 \frac{\overline{V_0^2}}{p^2/M^2} = (1-\alpha)^2 \frac{kTM}{p^2}.$$

Es ist also $\overline{l^2} \sim M$ und $n = t/\tau \sim 1/M$, so daß

$$\overline{s^2} = n\overline{l^2} = \frac{(1-\alpha)^2}{\beta}\frac{kT}{p}t$$

unabhängig von der Masse wird.

Die Rotationsbewegung eines Br. T. läßt sich genau so behandeln wie die fortschreitende Bewegung. Man erhält für das mittlere „Verschiebungsquadrat" des Winkels denselben Ausdruck wie für das mittlere Verschiebungsquadrat des Weges. s bedeutet dann den Winkel, um den das Teilchen sich nach der Zeit t gedreht hat, und p ist die Reibungskraft für Drehbewegungen.

Experiment. Eine Prüfung der Beziehungen (4) und (5) ist nicht möglich, da wegen der kleinen Masse und der großen Reibung die Zeit M/p, innerhalb der ein Einfluß der Anfangsgeschwindigkeit noch bemerkbar ist, viel zu klein ist. M/p ist für in Wasser schwebende Teilchen von den üblichen Dimensionen (10^{-5}—10^{-4} cm Durchmesser) von der Größenordnung 10^{-7}—10^{-8} sec, und der während dieser Zeit zurückgelegte Weg größenordnungsmäßig 10^{-8} cm. Dies bedeutet aber, daß das Teilchen in 1 sec etwa 10^7 mal seine Richtung vollkommen ändert, und daß somit der in etwa einigen Sekunden tatsächlich zurückgelegte Weg wesentlich größer ist als die mikroskopisch beobachtete Verschiebung; d. h. *die beobachtete Bewegung ist keineswegs die wahre Bewegung*, sondern

bereits eine sehr stark ausgeglichene, und die aus der beobachteten Verschiebung ermittelte Geschwindigkeit wesentlich kleiner als die wahre Geschwindigkeit. Darum ist auf die EXNERschen Geschwindigkeitsmessungen die Formel (1) nicht anwendbar, und seine Messungen stehen keineswegs in Widerspruch zur Theorie.

Die Prüfung der Beziehung (11) setzt die Kenntnis der Reibungskonstante p voraus. Für kugelförmige, in Flüssigkeiten schwebende Teilchen, kann man p aus dem Radius r des Teilchens und der Viskosität η der Flüssigkeit nach der STOKESschen Formel* $p = 6\pi r\eta$ berechnen. So ist Formel (11) vor allem durch die bekannten Arbeiten von PERRIN[15] und Mitarbeitern in jeder Hinsicht bestätigt worden. Die aus (11) berechenbare BOLTZMANNsche Konstante ergab für die beste Meßreihe den Wert $1{,}21 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad. Eine Prüfung der Beziehung (10) ist aus denselben Gründen wie eine Prüfung von (4) bzw. (5) nicht möglich. Es ist aber auf eine Arbeit von FÜRTH[12] hinzuweisen, in der gezeigt wurde, daß die Bewegung von lebenden Mikroorganismen (Paramaecium) durch (10) beschrieben werden kann. Sie führen eine BROWNsche Bewegung aus, wobei aber die Lebenskraft sich offenbar in einer scheinbaren Vergrößerung der Trägheit äußert.

Auch die Rotationsbewegung von suspendierten Teilchen ist von PERRIN[15] untersucht worden, und zwar an kugelförmigen Gummigutteilchen in Wasser von 13 μ Durchmesser. Die Reibung wurde ebenfalls nach der STOKESschen Formel berechnet, die für Drehungen $p = 8\pi\eta r^3$ ergibt. Aus dem gemessenen mittleren Quadrat des Drehungswinkels ergab sich k zu $1{,}28 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad.

III. Die Brownsche Bewegung mit äußerer Kraft

Es soll auf das Br. T. noch eine äußere Kraft wirken. *Grundlegend für solche Betrachtungen ist die Annahme, daß durch die äußere Kraft die Wechselwirkung zwischen Br. T. und umgebendem Medium in keiner Weise beeinflußt wird,* so daß in der Bewegungsgleichung zu der (unveränderten) Kraft $\mathfrak{K}(t)$ einfach noch die äußere Kraft hinzutritt. Dies bedeutet, daß *die über F gemachten Annahmen auch hier gelten,* d. h. daß trotz der äußeren Kraft die Wahrscheinlichkeit für einen positiven oder negativen Impuls von gleicher Größe seitens der unsystematischen Kraft F die nämliche ist. Wir behandeln 2 Fälle: 1. Die äußere Kraft ist konstant. 2. Auf das Br. T. wirkt eine elastische Kraft.

1. *Konstante Kraft.* Dieser Fall liegt z. B. vor, wenn wir die Br. B. eines suspendierten Teilchens im Schwerefeld betrachten, d. h. wenn wir die in vertikaler Richtung sich ergebenden Verschiebungen verfolgen. Die mittlere Verschiebung ist hier nicht gleich *0*, sondern im Mittel fällt das Teilchen (wegen der Reibung) mit konstanter Geschwindigkeit nach unten in Übereinstimmung mit Messungen von FÜRTH[16].

Wegen der unregelmäßigen Stöße kann das Teilchen aber auch der Schwerkraft entgegenbewegt werden, wobei es potentielle Energie gewinnt (mgh; h = Höhe über dem Gefäßboden). Es ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit $W(h)\,dh$ dafür, daß es in der Höhe $h \ldots h + dh$ angetroffen wird:

$$W(h)\,dh = \frac{m'g}{kT}\, e^{-\frac{m'gh}{kT}}\, dh;$$

dabei ist $m'g$ das wirksame Gewicht des Teilchens; es ist $m'g = mg\left(1 - \frac{\varrho_u}{\varrho_T}\right)$, wo ϱ_T und ϱ_u die Dichte des Teilchens bzw. des Suspensionsmittels bezeichnen.

Dies ist die barometrische Höhenformel. Die mittlere Höhe, in der das Teilchen sich befindet, ergibt sich zu $kT/m'g$. Bei Zimmertemperatur beträgt diese Höhe für ein Gummigutteilchen von 1 μ Durchmesser (Dichte 1,19) in Wasser 4 μ. Man kann an Stelle von einem Teilchen, das man über eine sehr lange Zeit beobachtet (Zeitgesamtheit), auch viele gleiche Teilchen zur selben Zeit betrachten (Raumgesamtheit); dann gibt W die relative Teilchenzahl in den verschiedenen Höhen an. PERRIN[15] hat an Emulsionen gleich großer Teilchen (durch fraktioniertes Zentrifugieren hergestellt) durch Auszählung der in den verschiedenen Höhen vorhandenen Teilchen die Barometerformel bestätigt und daraus für k den Wert $1{,}22 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad gefunden. Später hat WESTGREN[17] aus der Höhenverteilung von ultramikroskopischen Metallkolloiden k zu $1{,}37 \cdot 10^{-16} \pm 3\,\%$ bestimmt — eine der genauesten direkten k-Bestimmungen.

2. *Elastische Kraft.* Von besonderer Bedeutung ist der Fall, wo das Br. T. durch eine elastische Kraft an eine Gleichgewichtslage gebunden ist. Erstens ist dieser Fall von theoretischem Interesse, weil er in gewissem Sinne einfacher ist, und weil sich damit unsere Vorstellungen über das Zustandekommen der Br. B. einer tiefergehenderen experimentellen Prüfung unterziehen lassen als wie das bei der kräftefreien Br. B. möglich ist. Weiterhin ist er aber von großer praktischer Bedeutung, denn man erkennt daraus, daß für alle Meßinstrumente mit Direktionskraft (Waage, Galvanometer, Elektrometer, Radiometer usw.) eine natürliche Empfindlichkeitsgrenze existiert. Eine eingehende theoretische Behandlung erfuhr dieses Beispiel der Br. B. bereits 1913 durch SMOLUCHOWSKI[18], der auch auf die Möglichkeit einer experimentellen Beobachtung hinwies, wie sie dann 1927 durch GERLACH und LEHRER[19] und später durch den Verfasser[20, 21] verwirklicht wurde. Es handelt sich um die Torsionsschwankungen einer feinen Drehwaage, eines an einem sehr dünnen Quarzfaden (Dicke größenordnungsmäßig $^1/_{10}$ μ) aufgehängten kleinen Spiegelchens (etwa 1 qmm Fläche), mit dessen Hilfe durch einen reflektierten Lichtstrahl die Schwankungen re-

* Die Anwendbarkeit der STOKESschen Formel, die, streng genommen, nur für stationäre Vorgänge gilt, auf die rasch sich ändernde Br. B., ist freilich nicht ganz unbedenklich. Vgl. G. L. DE HAAS-LORENTZ[14].

gistriert werden können. In Fig. 2 sind einige solche Registrierkurven wiedergegeben[20, 21]. Auch hier sind es die Moleküle der umgebenden Luft, welche die Drehwaage in Bewegung versetzen. An theoretischen Arbeiten nach SMOLUCHOWSKI über diesen Gegenstand sind zu nennen die Untersuchungen von DE HAAS-LORENTZ[14], UHLENBECK und GOUDSMIT[22], GANS[23], UHLENBECK und ORNSTEIN[24], ORNSTEIN und VAN WIJK[25]. 1926 berechnete als erster ISING[26] die infolge der Br. B. gegebene Grenze für die Empfindlichkeit eines Galvanometers. Es zeigte sich, daß diese Grenze bei der Herstellung hochempfindlicher Galvanometer schon vorher von manchen Forschern[27] erreicht worden ist; man schrieb aber die beobachteten Schwankungen, die sich nicht beseitigen ließen, mikroseismischen Bodenerschütterungen zu. Ein anderes Beispiel für die Br. B. mit Direktionskraft sind die von HOUDIJK und ZEEMAN[28] beobachteten Schwankungen des freien Endes eines feinen vertikal aufgehängten Quarzfadens — ein ebenfalls von SMOLUCHOWSKI[18] vorgeschlagener Versuch. Ferner gehören dazu die von EINTHOVEN und Mitarbeitern[29] an einer sehr dünnen Saite eines Saitengalvanometers festgestellten Schwankungen (Theorie dazu siehe VAN LEAR und UHLENBECK[30]). Für das Vakuumduantenelektrometer hat EGGERS[31] die Grenzempfindlichkeit erreicht. Eine Reihe anderer Beispiele ist in dem zusammenfassenden Bericht von BARNES und SILVERMAN behandelt[32].

Es handelt sich bei der Br. B. einer Drehwaage um einen Freiheitsgrad der Bewegung (Torsionswinkel x, Winkelgeschwindigkeit v). Aus dem Gleichverteilungssatz ergibt sich sofort für die mittlere kinetische und potentielle Energie:

$$\frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{kT}{2} \quad (12) \qquad \text{und} \qquad \frac{D}{2}\overline{x^2} = \frac{kT}{2}, \quad (13)$$

dabei ist $\overline{v^2}$ das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit, $\overline{x^2}$ das mittlere Schwankungsquadrat;

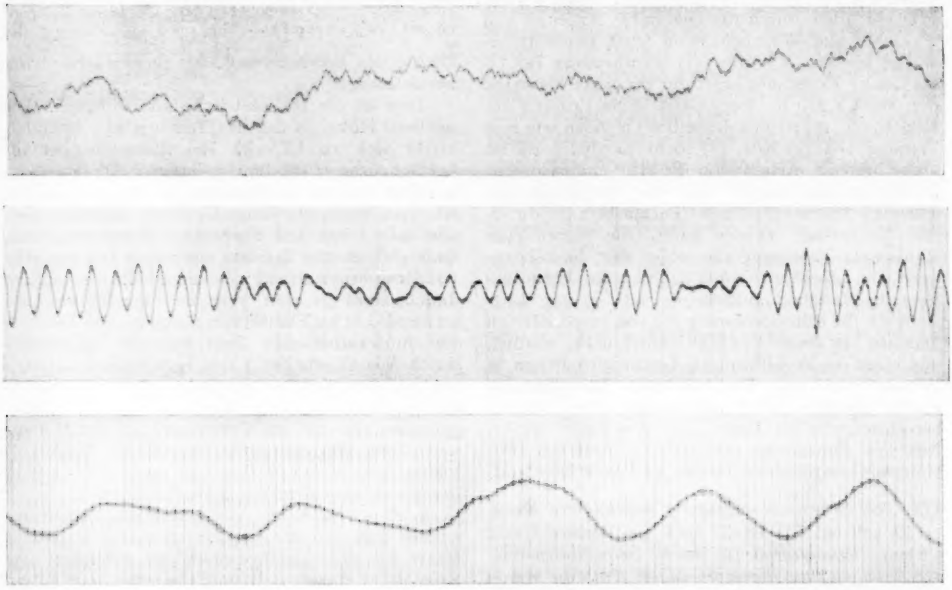


Fig. 2. Registrieraufnahmen der BROWNschen Bewegung einer Drehwaage. Kurve a) Direktionskraft $9{,}428 \cdot 10^{-9}$ dyn cm; Trägheitsmoment $1 \cdot 10^{-7}$ g qcm; Abstand Drehwaage—Kamera 72,1 cm; Temperatur 13°. Atmosphärendruck. Kurve b) dasselbe System wie a). Druck $1 \cdot 10^{-4}$ mm/Hg. Kurve c) Direktionskraft $3{,}978 \cdot 10^{-8}$ dyn cm; Trägheitsmoment $2{,}350 \cdot 10^{-7}$ g qcm; Abstand Drehwaage — Kamera 234,3 cm; Temperatur 22°; Druck einige $^1/_{100}$ mm Hg. Filmgeschwindigkeit etwa 10mal größer als bei a) und b).

m = Trägheitsmoment, D = Direktionskraft der Drehwaage.

Bemerkenswert ist vor allem, daß das mittlere Schwankungsquadrat unabhängig ist von der Masse bzw. dem Trägheitsmoment und überhaupt — im Gegensatz zur kräftefreien Br. B. — von den Dimensionen des Körpers. Darauf beruht die Bedeutung für die Meßinstrumente. Unser Br. T. kann auch makroskopische Dimensionen annehmen, es kann z. B. eine Waage sein, es müssen beliebig große Schwankungen auftreten, wenn nur die Direktionskraft genügend klein ist. Die Unabhängigkeit des mittleren Schwankungsquadrats von den Dimensionen des Körpers läßt sich leicht folgendermaßen verstehen. Sehen wir einen Augenblick von der rücktreibenden Kraft ab, dann läge also die

kräftefreie Br. B. vor, und das mittlere Verschiebungsquadrat würde nach (11) schließlich beliebig große Werte annehmen können, nur die dazu notwendige Zeit wird bei einem Körper von größeren Dimensionen entsprechend größer sein. Für eine Beschränkung der Verschiebungen kann also nur die Direktionskraft verantwortlich gemacht werden; die Ausdehnung des Körpers und die Masse* können sich nur im zeitlichen Verlauf der Schwankungen bemerkbar machen. Auch ist $\overline{x^2}$ unabhängig von dem speziellen Mechanismus der Stoßvorgänge, was schon daraus hervorgeht, daß (13) aus dem Gleichverteilungssatz sich folgern läßt; *$\overline{x^2}$ ist unabhängig von der Art des umgebenden Gases, von dessen Druck*** (dies zeigen deutlich die Aufnahmen a und b der Fig. 2), *von der Reibung.* Die Unabhängigkeit des mittleren Schwankungsquadrates vom umgebenden Medium (d. h. von der Reibung), kann man ebenso wie oben die Unabhängigkeit von den Dimensionen des Körpers begründen. Auch die Reibung kann sich nur im zeitlichen Verlauf der Schwankungen äußern, was in den Registrierkurven 2 a und 2 b zum Ausdruck kommt. Es ist interessant, dies auch formelmäßig zu verfolgen. Wir berechnen genau wie bei der kräftefreien Br. B. aus der Bewegungsgleichung, in der die rücktreibende Kraft $-Dx$ noch hinzukommt,

$$m\frac{dv}{dt} = \mathfrak{K}(t) - Dx = -pv + F(t) - Dx$$

für genügend lange Zeit:

$$\overline{v^2} = \frac{\vartheta}{2pm} \quad \text{und} \quad \overline{x^2} = \frac{\vartheta}{2Dp}.$$

Der Gleichverteilungssatz fordert nach (9) $\vartheta = 2kTp$, d. h.

$$\overline{v^2} = \frac{kT}{m} \quad \text{und} \quad \overline{x^2} = \frac{kT}{D}.$$

Die Proportionalität der Größen ϑ und p, in denen jeweils der spezielle Mechanismus der Impulsübertragung zum Ausdruck kommt, ist es wieder, welche $\overline{x^2}$ davon unabhängig macht im Gegensatz zur kräftefreien Br. B., wo $\overline{s^2} = \frac{\vartheta}{p^2}t$ (8) ist***.

Darum hat $\overline{x^2}$ immer denselben Wert, auch wenn z. B. zweierlei Arten von Impulsen gleichzeitig auf das System einwirken. Dieser Fall liegt beim Galvanometer vor, wo das Drehsystem gleichzeitig durch die Moleküle der umgebenden Luft und durch die infolge der Wärmebewegung der Leitungselektronen der Galvanometerspule vorhandenen spontanen Ströme Impulse erhält (vgl. DE HAAS-LORENTZ[14]). Da beide Stoßmechanismen unabhängig voneinander sind, so ist die Gesamtreibung

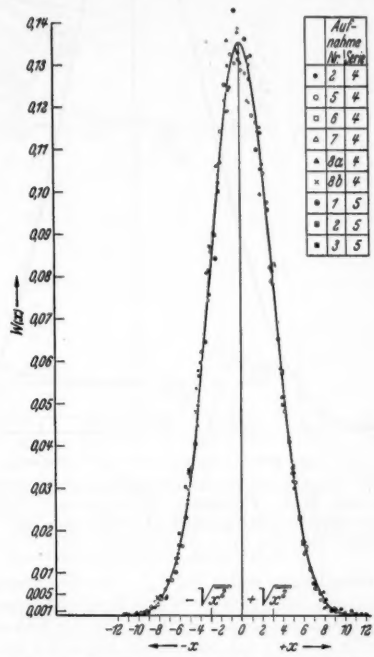


Abb. 3. Lagenverteilungskurve aus 9 Registrierkurven von je 11stündiger Registrierzeit. Die BOLTZMANNsche Konstante berechnet sich daraus zu

$$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}\ \text{erg/Grad} \pm 1\,\%.$$

$p = p_1 + p_2$ (p_1 = Luftreibung, p_2 = elektromagnetische Reibung). Sind ferner I_1 und I_2 die während der Zeit τ übertragenen unsystematischen Impulse, der Gesamtimpuls also $I = I_1 + I_2$, so ist dessen mittleres Quadrat $\overline{I^2} = \overline{I_1^2} + \overline{I_2^2}$. Nun ist aber nach (9) $\overline{I_1^2} = \vartheta_1\tau = 2kTp_1\tau$ und $\overline{I_2^2} = \vartheta_2\tau = 2kTp_2\tau$, d. h. $\overline{I^2} = (\vartheta_1 + \vartheta_2)\tau = \vartheta\tau = 2kT(p_1 + p_2)\tau$. Das mittlere Schwankungsquadrat ist also wiederum:

$$\overline{x^2} = \frac{\vartheta}{2Dp} = \frac{kT}{D}.$$

Zur Messung der BOLTZMANNschen Konstanten aus (13) muß die Direktionskraft bekannt sein. Wir haben sie nach der alten GAUSSschen

* Die Überlegungen von S. 652 bezüglich der Masse gelten für diesen Fall nicht wegen der noch vorhandenen Direktionskraft.

** Vgl. auch Abschnitt IV.

*** So werden bei kleinerer Reibung p (z. B. bei kleinerem Druck) auch die unregelmäßigen Impulse seltener; die Geschwindigkeit wechselt nicht so rasch nacheinander ihr Vorzeichen, es treten weniger Umkehrpunkte auf; die von den BROWNschen Stößen herkommende Kraft $\mathfrak{K}$ tritt mehr und mehr in den Hintergrund gegenüber der rücktreibenden Kraft. Darum zeigen die Schwankungen bei niedrigem Druck regelmäßigeren, mehr sinusförmigen Charakter. Man darf aber nicht daraus schließen, daß die Schwankungsamplituden kleiner werden. Zwar werden die unregelmäßigen Impulse seltener, aber ein einmal erteilter Impuls wirkt sich wegen der ebenfalls kleineren Reibung über eine entsprechend längere Zeit aus.

Methode bestimmt durch Messung der Schwingungsdauer mit bekannten Zusatzträgheitsmomenten[20, 21]. D läßt sich damit außerordentlich genau

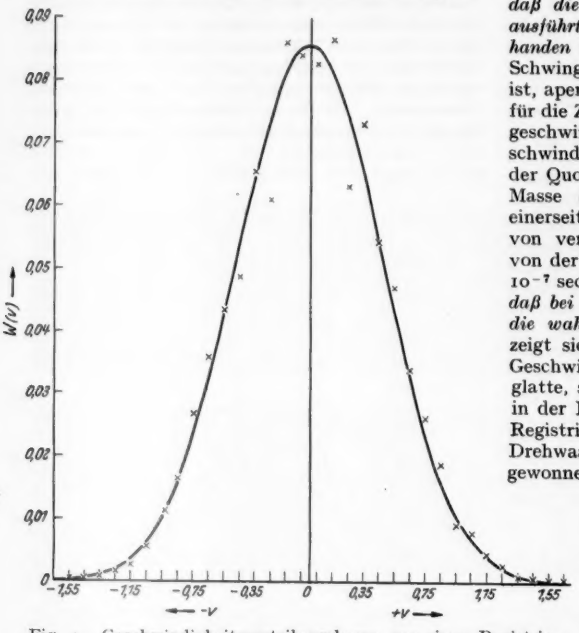


Fig. 4. Geschwindigkeitsverteilungskurve aus einer Registrierkurve von etwa 2 Stunden Registrierzeit. Der daraus berechnete Wert der BOLZMANNschen Konstante ist

$$k = 1{,}36 \cdot 10^{-16} \text{ erg/Grad} \pm 3\%.$$

ermitteln (Fehler einige $^1/_{10}{}^0/_{00}$). Aus den gleichen Messungen ergibt sich auch das Trägheitsmoment der Drehwaage. Fig. 3 enthält die Verteilungskurve der x-Werte mit dem daraus folgenden Werte für $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad $\pm$ 1 % [20].

Bildet man durch Elimination der Schwankungen die den Gleichungen (4) und (5) entsprechende

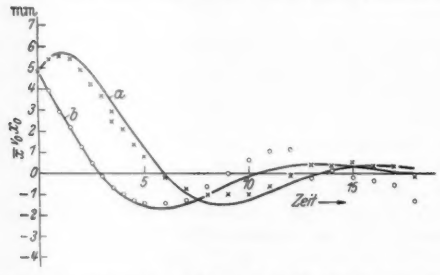


Fig. 5. Mittlere Lage $\bar{x}_{v_0 x_0}$ in Abhängigkeit von der Zeit bei gegebener Anfangsgeschwindigkeit v_0 und Anfangslage x_0 für den periodischen Bewegungszustand. a) Anfangsgeschwindigkeit $+v_0$. b) Anfangsgeschwindigkeit $-v_0$.

mittlere Bewegung der Drehwaage, wenn sie zur Zeit o die Anfangslage x_0 und Anfangsgeschwindigkeit v_0 besessen hat, so findet man auch hier, *daß die Drehwaage im Mittel dieselbe Bewegung ausführt, wie wenn die Reibungskraft allein vorhanden wäre*; wir erhalten also eine gedämpfte Schwingung, die je nach dem $p^2 >$ oder $< 4\,mD$ ist, aperiodisch oder periodisch ist. Maßgebend ist für die Zeit, nach welcher der Einfluß der Anfangsgeschwindigkeit auf die später beobachteten Geschwindigkeiten merklich abgeklungen ist, wieder der Quotient m/p. Wegen der wesentlich größeren Masse (bzw. Trägheitsmoment) der Drehwaage einerseits, der geringeren Reibung (in Luft, evtl. von vermindertem Druck) andererseits, ist m/p von der Größenordnung von Sekunden, gegenüber 10^{-7} sec bei der kräftefreien Br. B. *Dies bedeutet, daß bei der Drehwaage die Möglichkeit gegeben ist, die wahre Bewegung zu beobachten.* In der Tat zeigt sich (vgl. Fig. 2c), daß bei Steigerung der Geschwindigkeit des Registrierfilms schließlich eine glatte, stetige Kurve sich ergibt. Damit ist man in der Lage, durch Messung der Tangente an die Registrierkurve die wahre Geschwindigkeit der Drehwaage zu bestimmen. In Fig. 4 ist die so gewonnene Verteilungskurve der Geschwindigkeiten dargestellt, aus der nach der Beziehung (12) ein vorzüglicher Wert für die BOLTZMANNsche Konstante sich errechnet. Es wurde auch die Geschwindigkeitsverteilung für eine bestimmte Lage x_0 der Drehwaage ermittelt, wobei also nur diejenigen Geschwindigkeitswerte für die Verteilungskurve herangezogen wurden, bei denen die Drehwaage an der gleichen Stelle x_0 sich befand; es ergab sich in Übereinstimmung mit dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetz, unabhängig von der Lage, immer dieselbe Geschwindigkeitsverteilung[21].

Die Fig. 5, 6 und 7 (Kurve a) enthalten die mittlere Bewegung der Drehwaage, wenn zur Zeit o

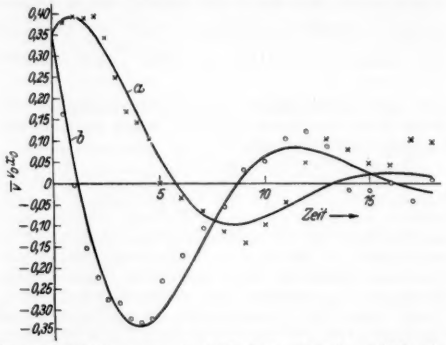


Fig. 6. Mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}_{v_0 x_0}$ in Abhängigkeit von der Zeit bei gegebener Anfangsgeschwindigkeit v_0 und Anfangslage x_0 für den periodischen Bewegungszustand. a) Anfangslage $-x_0$, b) Anfangslage $+x_0$.

ihre Anfangslage x_0 und ihre Anfangsgeschwindigkeit v_0 war[9, 21]. Die ausgezogenen Kurven sind die theoretischen Kurven. Die Meßpunkte sind aus der Impulse das mittlere Impulsquadrat. Damit ist man aber in der Lage, die wichtige Beziehung (9) zu prüfen. Die Dämpfung p ergibt sich aus den

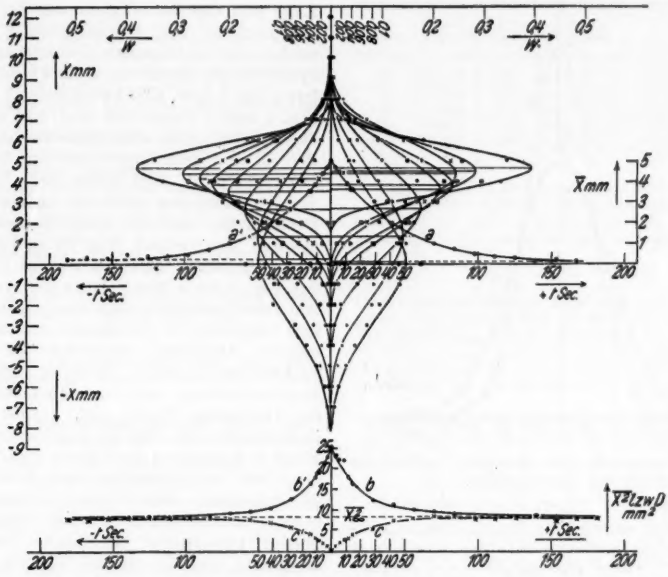


Fig. 7. Die Drehwaage befindet sich zur Zeit o an der Stelle x_0 bei beliebiger Anfangsgeschwindigkeit v_0, so daß $\bar{v}_0 = o$ ist. Es ist die Verteilungskurve der x-Werte nach der Zeit t ermittelt und daraus die mittlere Lage $\bar{x}^{x_0}$ (Kurve a) und das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{x^2}^{x_0}$ (Kurve b). Die Verteilungskurven sind GAUSSsche Verteilungen, symmetrisch um die jeweils erreichte mittlere Lage $\bar{x}^{x_0}$. Das Streuungsmaß der Kurven in Abhängigkeit von der Zeit ist in Kurve c) dargestellt. Die Kurven sind für positive und negative Zeitfolge aufgenommen. Die Drehwaage befand sich im aperiodischen Bewegungszustand.

den Registrierkurven so gewonnen worden, daß man zunächst alle Punkte der Registrierkurve aufsucht, in denen Lage und Geschwindigkeit die vorgegebenen Werte x_0 und v_0 annimmt; von diesen Punkten ausgehend, bestimmt man dann Lage bzw. Geschwindigkeit jeweils nach der Zeit t und mittelt darüber. Auf diese Weise werden die eigentlichen Schwankungen eliminiert, und man kann die Reibung p bestimmen.

Man kann aber auch eine der Gleichung (10) entsprechende Beziehung prüfen, die angibt, wie im Laufe der Zeit das mittlere Schwankungsquadrat den Äquipartitionswert erreicht, wenn z. B. zur Zeit o die Lage einen bestimmten Wert x_0 hatte. Die Fig. 7 (Kurve b) und 8 enthalten solche Messungen für den aperiodischen und periodischen Bewegungszustand (die ausgezogenen Kurven zeigen wiederum den theoretischen Verlauf)[9].

Wenn es nun möglich ist, gleichzeitig Lage und Geschwindigkeit zu messen, dann kann man auch den innerhalb einer gewissen Zeit τ auf die Drehwaage übertragenen Impuls bestimmen (aus der nach der Zeit τ erfolgten Änderung von Lage und Geschwindigkeit), und aus der Verteilungskurve Kurven der Fig. 5 bzw. 6. Fig. 9 enthält die für zwei verschiedene Zeiten τ erhaltenen Verteilungskurven der Impulse mit den aus (9) sich ergebenden Werten für die BOLTZMANNsche Konstante[21].

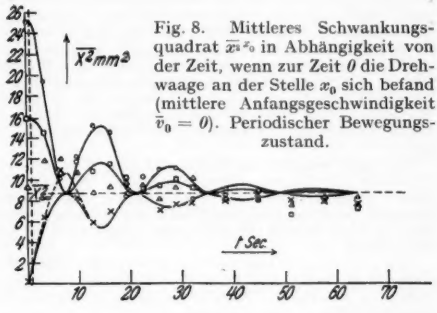


Fig. 8. Mittleres Schwankungsquadrat $\overline{x^2}^{x_0}$ in Abhängigkeit von der Zeit, wenn zur Zeit *0* die Drehwaage an der Stelle x_0 sich befand (mittlere Anfangsgeschwindigkeit $\bar{v}_0 = 0$). Periodischer Bewegungszustand.

Endlich noch ein Wort über die Verteilungskurven. Man kann beweisen, daß die Geschwindigkeits- und Lagenverteilung immer eine GAUSSsche

Fehlerkurve ist (in den Fig. 3 und 4 sind die ausgezogenen Kurven jeweils die theoretisch geforderten Gaussschen Kurven). Dies gilt insbesondere auch für die Verteilung der x- bzw. v-Werte, die man mit dem den Fig. 5 und 6 zugrunde liegenden Auswertungsverfahren erhält. Ist x_0 und v_0 Lage und Geschwindigkeit zur Zeit 0, so streuen die nach der Zeit t ermittelten x- bzw. v-Werte nach dem Gaussschen Fehlergesetz, und zwar symmetrisch um die nach der Zeit t erreichte mittlere Lage $\bar{x}$ bzw. Geschwindigkeit $\bar{v}$ (wie sie in den Fig. 5 und 6 dargestellt sind) mit einer Streuung, die ebenfalls eine charakteristische Funktion der Zeit ist und nach langer Zeit den Wert der Fig. 3 bzw. 4 erreicht. Wir haben diese Verhältnisse für die Streuung der x-Werte untersucht an einer Drehwaage, die im aperiodischen Bewegungszustand sich befand (Fig. 7), und zwar auch für die umgekehrte Zeitfolge[9]. Daß in den Kurven der Fig. 7 die x-Werte trotz der einseitig wirkenden Direktionskraft nach einer Gaussschen Kurve sich verteilen, ist ein Beweis für die von uns gemachte Annahme, nach der die systematische rücktreibende Kraft keinerlei Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und der Drehwaage haben soll. Damit haben wir es ja gerechtfertigt, daß die über die unsystematische Kraft F gemachten Annahmen (vgl. S. 651 und 653) auch bei Vorhandensein einer äußeren Kraft bestehenbleiben. Wie Ornstein und van Wijk[25] gezeigt haben, folgen aus den obigen Annahmen über F unmittelbar Gausssche Verteilungen für die Lagen und Geschwindigkeitsverteilungen.

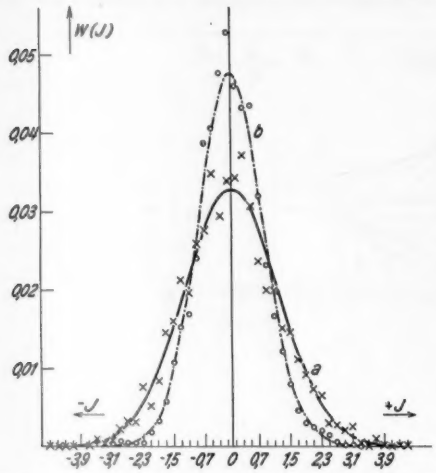


Fig. 9. Verteilungskurve der Impulse, welche die Drehwaage innerhalb der Zeit τ erhält.

a) $\tau_1 = 0{,}553$ sec. b) $\tau_2 = \tau_1/2 = 0{,}276$ sec.

Aus a) ergibt sich nach (9) die Boltzmannsche Konstante zu $k = 1{,}47 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad; aus b) $k = 1{,}40 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad.

(Schluß folgt.)

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Dichteabhängigkeit der Verschiebung hoher Alkaliserienlinien durch Fremdgase.

Die Verschiebung[1]) von hohen Serienlinien des Natriums und Kaliums durch Fremdgase erreicht mit steigender Hauptquantenzahl einen konstanten Grenzwert. Der Grenzwert der Verschiebung hängt nur vom Störgas, nicht vom absorbierenden Alkali ab.

Er setzt sich nach Fermi[2]) aus den 2 folgenden Anteilen zusammen:

1. aus einem (manchmal nach Rot, manchmal nach Violett gehenden) Anteil, der vom Wirkungsquerschnitt des Störgases gegen langsame Elektronen herrührt. Dieser Anteil der Verschiebung ist der Dichte des Störgases proportional.

2. Die Fremdatome werden elektrisch polarisiert durch das Feld des positiven Alkaliatomrestes. Diese Wirkung, die von der Dielektrizitätskonstante des Störgases abhängt, erniedrigt die höheren Terme und bedingt daher immer eine Rotverschiebung. Dieser Verschiebungsanteil soll nach Fermi proportional der vierdrittelten Potenz des Störgases sein.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Verschiebung der höheren Kaliumserienlinien durch Helium fanden Füchtbauer[3]) und von Heesen, daß die Verschiebung auch bei den Linien nahe der Seriengrenze, und zwar für hohe relative Dichten, genau proportional der relativen Dichte ist.

Die von Füchtbauer und von Heesen gefundene Proportionalität berechtigt dazu, die Richtigkeit desjenigen Teiles der Fermischen Theorie anzuzweifeln, der von der Dielektrizitätskonstante herrührt.

Eine exakte Prüfung der Fermischen Theorie läßt sich nun auf Grund folgender Überlegung durchführen.

Bei Neon fanden Füchtbauer, Schulz und Brandt eine (bei der vorhandenen Dispersion sicher meßbare) äußerst kleine Violettverschiebung. Da sie viel kleiner ist als der nach Fermi aus der Dielektrizitätskonstante zu berechnende Rotverschiebungsanteil, müßte die gemessene Violettverschiebung als Differenz einer Violettverschiebung

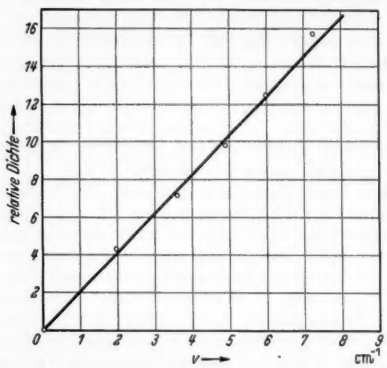


Fig. 1. Verschiebung (cm^{-1}) der Linie 1s—14p durch Neon in Abhängigkeit von der relativen Dichte.

und einer nur um $^1/_5$ kleineren Rotverschiebung aufgefaßt werden. Würde nun der letztere Anteil mit der vierdrittelten Potenz der Dichte wachsen, so müßte etwa bei der relativen Dichte 10 der Dielektrizitätsanteil dem anderen gleich werden. Die Verschiebung müßte also bei steigender Dichte von vio-

letten Werten durch Null zu stark wachsenden roten Werten übergehen.

In unserer Arbeit nahmen wir als absorbierendes Metall Rubidium. Wir konnten die Verschiebungen bis zu einem Neondruck von 36 Atm (600° abs., relative Dichte 15,9) gut messen.

Gemessen wurden die Linien 1s—14p bis 1s—20p.

Übereinstimmend für alle diese Linien ergab sich, daß die Verschiebung (nach Violett) der relativen Dichte genau proportional ist, und daß keinerlei Andeutung eines Durchgangs der Verschiebung durch Null zu roten Werten eintritt.

Als Beispiel teilen wir die Kurve der Linie 1s—14p mit (Fig. 1).

Auf Grund unserer Messungen läßt sich die Richtigkeit der Fermischen Theorie nicht aufrechterhalten[4]): Die Verschiebung ist genau der Dichte proportional. Dies schließt aber aus, daß der von der Dielektrizitätskonstante herrührende Anteil mit der vierdrittelten Potenz gehen kann.

Eine ausführliche Mitteilung mit allen Kurven erscheint demnächst in der Z. Physik.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, den 30 Juli 1939. Chr. Füchtbauer. Günther Häusler

[1]) Füchtbauer, Schulz u. Brandt, Z. Physik 90, 403 (1934). — Amaldi u. Segrè, Cim. 11, 145 (1934).
[2]) E. Fermi, Cim. 11, 157 (1934).
[3]) Z. Physik 113, 323 (1939).
[4]) Wenn auch die Berechnung von Fermi nicht richtig sein kann, könnten doch die Grundannahmen seiner Theorie in vieler Hinsicht zutreffen.

Anregung von Kettenpolymerisationen durch freie Radikale II.

Entwicklung der Radikale durch Zersetzung einer Azoverbindung[1]).

Im Rahmen einer größeren Untersuchungsreihe[2]) über die Einwirkung freier Radikale auf polymerisierbare Äthylenderivate wurde die Polymerisation von Styrol durch *Triphenylmethylazobenzol* untersucht. Die Azoverbindung zerfällt schon bei mäßiger Temperatur (50—60°) mit gut meßbarer Geschwindigkeit nach der Gleichung

$$(C_6H_5)_3C{-}N=N{-}C_6H_5 \rightarrow N_2 + (C_6H_5)_3C- + C_6H_5-$$

und liefert dabei pro Mol 2 freie Radikale. Die Reaktion ist bei 50° nach etwa 3 Stunden abgeschlossen. Nach dieser Zeit findet praktisch keine Polymerisation mehr statt, da der Primärakt der thermischen Polymerisation um etwa 5 Größenordnungen langsamer ist, als der der durch Radikale angeregten Polymerisation. Tabelle 1 zeigt die Ausbeuten an Polystyrol. Man sieht, daß bis zu Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-5}$ Molen Azoverbindung pro Mol Styrol etwa 1 Mol Polystyrol pro Mol Azoverbindung entsteht. Bei höheren Konzentrationen wird ein Teil der gebildeten Radikale durch eine Nebenreaktion verbraucht (siehe weiter unten). Im folgenden werden die Teilreaktion des Vorganges der Reihe nach behandelt.

Tabelle 1. Ausbeute (Mole Polystyrol/Mole Azoverbindung).

Mole Azoverbindung pro Mol Styrol	Mole Polystyrol	Ausbeute %	Durch Nebenreaktion verbraucht %	Nebenreaktion / Hauptreaktion gef.	Nebenreaktion / Hauptreaktion ber. nach Gl. (10)
$0{,}35 \cdot 10^{-5}$	$0{,}36 \cdot 10^{-5}$	103	—	—	—
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	100	—	0,0	0,037
$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	90	10	0,11	0,11
$10{,}0 \cdot 10^{-5}$	$7{,}3 \cdot 10^{-5}$	73	27	0,37	0,37
$20{,}0 \cdot 10^{-5}$	$11{,}3 \cdot 10^{-5}$	57	43	0,75	0,74
$33{,}0 \cdot 10^{-5}$	$16{,}5 \cdot 10^{-5}$	50	50	1,02	1,22
$66{,}7 \cdot 10^{-5}$	$21{,}0 \cdot 10^{-5}$	31,5	68,5	2,18	2,45

1. Der Primärakt. In dem Bereich der etwa 100proz. Ausbeute geht der Primärakt der Polymerisation sehr genau nach der 1. Ordnung, wie Tabelle 2 zeigt. Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls, die in diesem Bereich mit der Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes übereinstimmt, gehorcht der Gleichung

$$k = -\frac{1}{t} \ln\left(1 - \frac{x_t}{x_\infty}\right), \qquad (1)$$

wobei x_t der Umsatz nach der Zeit t und x_∞ der Umsatz nach Abschluß der Reaktion ist.

Tabelle 2. Zeitlicher Verlauf der Reaktion bei 50°. (Angesetzt: $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ Mole Azoverbindung pro Mol Styrol).

Zeit Minuten	Umsatz % Styrol	Polym.-grad	Mole Polystyrol	$\frac{x_t}{x_\infty}$	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1}) nach Gl. (1)	
31	0,155	171	$0{,}87 \cdot 10^{-5}$	0,322	2,16	2,19
60	0,263	179	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	0,522	2,17	
110	0,435	204	$2{,}08 \cdot 10^{-5}$	0,772	1,95	
160	0,575	238	$2{,}34 \cdot 00^{-5}$	0,87	2,13	
240	0,765	292	$2{,}56 \cdot 10^{-5}$	0,975	2,55	
∞	—	—	$2{,}70 \cdot 10^{-5}$	1,0	—	

Fig. 1 zeigt den Reaktionsverlauf bei 2 Temperaturen im logarithmischen Maßstab. Die Halbwertszeiten sind: 54 Minuten bei 50° und 21 Minuten bei 60°. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante gehorcht der Gleichung

$$\ln k = 10^{19{,}2}\, e^{-23\,500/RT}. \qquad (2)$$

Da Polymerisation und Zersetzung völlig parallel laufen, gelten Gleichung (1) und (2) auch für die Zersetzung der Azoverbindung. Daß die Zersetzung eine monomolekulare Reaktion ist, geht außer aus ihrer Zeitabhängigkeit auch daraus hervor, daß die Halbwertszeit in einem großen Bereich unabhängig von der Konzentration der Azoverbindung ist.

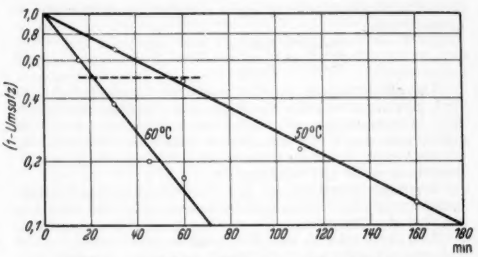


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf des Primäraktes.

2. Die Nebenreaktion. Die Frage, ob die Nebenreaktion, die die Ausbeute bei höheren Konzentrationen verschlechtert, eine Reaktion der unzersetzten Moleküle der Azoverbindung oder eine solche der freien Radikale ist, ließ sich in folgender Weise beantworten. Führt man die Reaktion bis zum Ende durch, so verschwindet die Farbe nicht vollständig, sondern die Lösung bleibt schwach gelbgrün gefärbt. Es liegt der Schluß nahe, daß diese Farbe der durch die Nebenreaktion gebildeten Verbindung angehört. Nimmt man die Zersetzung in einem indifferenten Lösungsmittel (Benzol, Äthanol usw.) vor, so ist die Färbung am Schluß der Reaktion wesentlich stärker als in Styrol. Das läßt sich leicht dadurch erklären, daß Styrol die Radikale durch die „Hauptreaktion" abfängt und dadurch die „Nebenreaktion" zurückdrängt. — Läßt man ferner ein Gemisch von Styrol mit der Azoverbindung bei Zimmertemperatur im diffusen Licht stehen, so findet die Reaktion bei entsprechender Belichtungsstärke etwa mit der gleichen Geschwindigkeit statt, wie in der Dunkelheit bei 50°. Jedoch ist die Ausbeute an Polymerem geringer, die Nebenreaktion im Verhältnis zur Hauptreaktion also beschleunigt. Bei niedrigerer Temperatur muß nun die Reaktion im Verhältnis stärker werden, die die niedrigste Aktivierungswärme hat. Das ist zweifellos die Nebenreaktion, wenn diese eine Reaktion zweier freier Radikale miteinander ist.

Der quantitative Zusammenhang zwischen Ausbeute und Konzentration der Azoverbindung läßt sich wie folgt beschreiben. Bezeichnen wir mit c_{St} die Konzentration des Styrols, mit c_R die stationäre Konzentration der freien Radikale, so ist die Geschwindigkeit der Hauptreaktion

$$v_{\text{Haupt}} = k_1 c_{St} c_R, \qquad (3)$$

die Geschwindigkeit der Nebenreaktion

$$v_{\text{Neben}} = k_2 c_R^2. \tag{4}$$

Also ist

$$\frac{v_{\text{Neben}}}{v_{\text{Haupt}}} = \frac{k_2 c_R}{k_1 c_{St}}. \tag{5}$$

Durch dieses Geschwindigkeitsverhältnis ist die Ausbeute bestimmt. In folgender Weise läßt sich c_R ableiten. Die Geschwindigkeit der Radikalbildung ist zufolge Gleichung (1)

$$\frac{dc_R}{dt} = k c_{Az}, \tag{6}$$

wobei c_{Az} die Konzentration der Azoverbindung ist. Die Geschwindigkeit der Vernichtung der Radikale ist durch die Summe zweier Ausdrücke gegeben, die der Haupt- und Nebenreaktion entsprechen:

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 c_{St} c_R + k_2 c_R^2. \tag{7}$$

Im stationären Zustand ist dann

$$k_2 c_R^2 + k_1 c_{St} c_R - k c_{Az} = 0;$$

$$c_R = \frac{k_1 c_{St}}{2 k_2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4 k_2 k c_{Az}}{k_1^2 c_{St}^2}}\right). \tag{8}$$

Nehmen wir an, daß $\frac{4 k_2 k c_{St} c_{Az}}{k_1^2 c_{St}^2} < 1$ ist, so erhalten wir näherungsweise

$$c_R = \frac{k c_{Az}}{k_1 c_{St}}. \tag{9}$$

Setzen wir (9) in (5) ein, so ergibt sich, bei konstanter Styrolkonzentration

$$\frac{v_{\text{Neben}}}{v_{\text{Haupt}}} = \frac{k_2 k c_{Az}}{k_1^2 c_{St}^2} = \text{const}\,\frac{c_{Az}}{c_{St}}. \tag{10}$$

Da die Umsätze proportional den Geschwindigkeiten sind, gibt der Bruch das Verhältnis der Umsätze von Neben- und Hauptreaktion an. Setzt man const $= 3{,}5 \cdot 10^3$, so erhält man die Werte der letzten Spalte in Tabelle 1, die, wie ein Vergleich mit der vorletzten Spalte zeigt, die Versuchsergebnisse recht gut wiedergeben.

Somit ist nachgewiesen, daß die Verminderung der Ausbeute durch eine Nebenreaktion bewirkt wird, die zwischen den bei der Zersetzung frei werdenden Radikalen eintritt.

3. Kettenwachstum und Kettenabbruch. Bei Anregung der Polymerisation durch freie Radikale erscheinen Anregung und Wachstum der Ketten als relativ unproblematische Reaktionen. Den Primärakt müssen wir uns in der Weise vorstellen, daß durch einseitige Addition eines Radikals an eine Doppelbildung am anderen Ende der letzteren eine freie Valenz entsteht. An diese lagert sich dann ein Styrolmolekül an, wobei wieder eine freie Valenz übrigbleibt usf. Dieses Kettenwachstum kann nur durch Absättigung der endständigen freien Valenz unterbrochen werden. Dieses könnte durch folgende Mechanismen zustande kommen:

(a) Ein beliebiges anderes Molekül gibt ein H-Atom ab.

(b) Zwei wachsende Ketten reagieren untereinander, z. B. indem sie sich vereinigen.

(c) Die Absättigung findet durch Anlagerung eines der primär erzeugten freien Radikale statt.

Tabelle 3. Polymerisationsgrade (P).

Mole Azoverbindung pro Mol Styrol	Umsatz nach 30 Minuten in %	P	Umsatz · P
0	0,0175	5350	93
$0{,}345 \cdot 10^{-5}$	0,059	490	29
$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,092	250	23
$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,150	170	26,5
$10{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,185	110	20,5

Je nach dem wirksamen Abbruchmechanismus resultiert eine andere Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der zugesetzten Menge der Azoverbindung. Beim Mechanismus (a) wäre die Kettenlänge unabhängig von c_{Az}. Da dieses nicht der Fall ist, kommt diese Art des Abbruchs nicht in Betracht.

Beim Mechanismus (b) besteht zwischen der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br} und dem Polymerisationsgrad P die Beziehung[3])

$$v_{Br} \cdot P = \text{const}. \tag{11}$$

An Stelle von v_{Br} kann man auch den Umsatz nach einer bestimmten Zeit (z. B. 30 Minuten) einsetzen. Diese Rechnung ist für eine Reihe von Konzentrationen in Tabelle 3 durchgeführt. Es zeigt sich dabei, daß der Polymerisationsgrad stärker als nach Gleichung (11) abnimmt, daß also der Mechnismus (b) zumindest nicht allein den Abbruch bestimmt.

Nach dem Mechanismus (c) müßte der Polymerisationsgrad umgekehrt proportional c_R sein, also nach Gleichung (9) auch umgekehrt proportional der Menge der Azoverbindung. Letzteres ist, wie Tabelle 3 zeigt, auch nicht der Fall. Die Versuche lassen sich am einfachsten dadurch interpretieren, daß der Abbruch nach (b) und (c) nebeneinander stattfindet, wobei mit zunehmender Menge der Azoverbindung der Abbruch (c) immer mehr überwiegt. Aus den Daten der Tabelle 3 läßt sich entnehmen, daß bei Azomengen von 0,35 bis $10 \cdot 10^{-5}$ etwa 2 bis 3 Abbrüche nach (c) auf einen Abbruch nach (b) kommen. Übrigens führt sowohl der Abbruch durch Kombination zweier wachsender Ketten als auch der Abbruch durch Reaktion mit einem der primär gebildeten Radikale zu dem Ergebnis, daß durch den Zerfall eines Moleküls der Azoverbindung 1 Polystyrolmolekül gebildet wird.

Man könnte noch vermuten, daß die Azoverbindung als solche kettenabbrechend wirkt. In diesem Falle wäre zu erwarten, daß ihre Zersetzung in Styrol schneller verläuft als in indifferenten Lösungsmitteln. Wie ein Vergleich mit einer Reihe anderer Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Chloroform, Benzylalkohol, Äthanol) zeigte, ist dieses jedoch nicht der Fall.

Die Versuchsergebnisse erlauben den Schluß, daß sich am Ende einer wachsenden Kette eine freie Valenz befindet, deren Reaktionsfähigkeit etwa der eines Phenylradikals entspricht.

Herrn Prof. G. Wittig danke ich vielmals für die Überlassung der Azoverbindung, die sich als besonders geeignet für derartige Versuche erwies.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität, den 18. August 1939. G. V. Schulz.

[1]) Gleichzeitig 233. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen.

[2]) Vgl. G. V. Schulz und G. Wittig, Naturwiss. **27**, 387, 456 (1939); über die Methode der Messung und Auswertung vgl. G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik Chem. (B) **34**, 187 (1936); **36**, 184 (1937); **39**, 246 (1938) — G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **43**, 385 (1939).

[3]) G. V. Schulz u. G. Wittig, loc. cit.

Die Wirkung der Bauchganglienkette auf die Ausfärbung der Imaginalaugen von Ephestia kühniella Z.

Kühn und seine Mitarbeiter haben nachgewiesen[1]), daß transplantierte Hoden, Ovarien und das Gehirn von Raupen der schwarzäugigen Wildform (*AA*), Stoffe aus zerfallenden *A*-Eischläuchen und mit Alkohol oder Aceton aus *A*-Tieren extrahierbare Stoffe eine dunklere Ausfärbung der Imaginalaugen von Tieren der rotäugigen Mutationsrasse *aa* bewirken. In einer Reihe von Transplantationsversuchen wurde nun untersucht, ob auch die Rumpfganglienkette einen Einfluß auf die Ausfärbung der Falteraugen ausübt. Die Zuchten wurden bei 18° gehalten. Rumpfganglienketten von *AA*-Raupen wurden in Raupen und Puppen der *aa*-Rasse implantiert. Die Bauchganglienkette wurde unter einem binokularen Mikroskop entnommen. Sie besteht aus 3 Thorakal- und 7 Abdominalganglien. Gehirn und Unterschlundganglion wurden nicht mitverpflanzt. Die Bauchganglienkette der *AA*-Raupen enthält dunkle Pigmentkörner, die der *aa*-Raupen ist farblos. Bei den Faltern sind die Rumpfganglien auch bei *AA*-Tieren unpigmentiert. Das Pigment der Bauchganglien gleicht in seinem Aussehen dem in den Hoden; in beiden Organen finden sich Granula von derselben Größe und Farbe. Die Ganglienkette wurde immer in die rechte Seite der Wirte, und zwar in das 5. Rumpfsegment der Raupen, bei den Puppen zwischen das 5. und 6. Segment, implantiert. Die Augenfarbe wurde entsprechend der bei den *Ephestia*-Untersuchungen üblichen Methode mit Hilfe der Ostwaldschen Farbkörpertafeln gemessen und in Klassen eingeteilt[2]).

Nach Implantation der Bauchganglienkette in Raupen war die Sterblichkeit sehr hoch; eine Verdunkelung der

Tabelle 1.

		Helligkeitsklassen								n	$M \pm m$
		4	5	6	7	8	9	10	11		
		orange			hellrot		dunkelrot		kaffeebraun		
Kontrolle	*aa*-Stamm	5,2	6,9	65,2	19,0	3,4	—	—	—	58	6,09 ± 0,10
	aa-Bauchgl. in *aa*-Puppen	—	25,0	50,0	25,0	—	—	—	—	8	6,00 ± 0,25
AA-Bauchgl. in *aa*-Puppen . .		—	6,7	—	13,3	13,3	20,0	13,3	33,3	15	9,13 ± 0,46

Imaginalaugen war zu bemerken (Fig. 1), aber infolge der kleinen Anzahl der Durchgekommenen nicht statistisch (durch ± 3 m) gesichert. Von den *aa*-Puppen, denen *A*-Ganglien eingesetzt worden waren, überlebte die über-

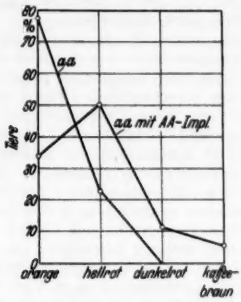


Fig. 1. Imaginalaugenfarbe von *aa*-Tieren, denen als Raupen *A*-Ganglien implantiert wurden (Anzahl = 18) und von *aa*-Kontrollen (58).

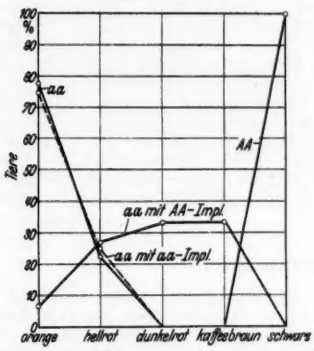


Fig. 2. Imaginalaugenfarbe von *aa*-Tieren, denen als Puppen *A*-Ganglien implantiert wurden, und Kontrollen (vgl. Tab. 1).

wiegende Mehrzahl. Die Falteraugenfarbe (Tabelle 1, Fig. 2), die bei den Kontrollen (*aa*-Teststamm und *aa*-Tiere mit *aa*-Implantat) bei etwa $^2/_3$ orangefarbig und bei $^1/_3$ hellrot war, wurde bei den Trägern eines *A*-Implantats bei $^1/_3$ dunkelrot und bei $^1/_3$ sogar kaffeebraun. Die geringere Wirkung nach Implantation in Raupen beruht wahrscheinlich darauf, daß bei dieser schwierigeren Operation vielfach die Implantate verletzt und im Wirtskörper resorbiert werden. Bei den Wirtstieren, bei denen die Augen verdunkelt waren, ist auch die Färbung des Gehirns dunkler als bei den Kontrollen. Der Hoden bleibt immer farblos.

Die Rumpfganglienkette der Wildform gibt also einen Wirkstoff ab, der die Imaginalaugen und die Gehirne von *aa*-Tieren dunkler färbt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, Abt. Kühn, den 12. September 1939. Silvio Ranzi.

[1]) Zusammenfassungen: A. Kühn, E. Caspari, E. Plagge, Ges. Wiss. Göttingen, Nachr. Biol. **2**, 1 (1935). — A. Kühn, Z. indukt. Abstammgslehre **73**, 419 (1937). — E. Becker, Naturwiss. **26**, 433 (1938).

[2]) A. Kühn, l. c. S. 444f.

Elektrolytische Leitfähigkeit und Wasserstoffbrückenbindung.

In einigen Arbeiten[1]) mit verschiedenen Mitarbeitern wurde über die Leitfähigkeit von Mischsystemen unpolarer Stoffe mit Alkoholen und auch Aminen berichtet. Das auffälligste Ergebnis dieser Arbeiten war die Beobachtung, daß eine merkliche molare Leitfähigkeit ($\varkappa > 10^{-9}$) immer dann erst auftritt, wenn sich die Alkoholmoleküle zu *polaren* Assoziationskomplexen assoziieren. Die Steigerung dieser Leitfähigkeit geht einher mit einer Viscositätszunahme, der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit in diesen kritischen Konzentrationsgebieten ist negativ.

In einer neuen Untersuchungsreihe[2]) am System Alkohol-Benzol wurde gemeinsam mit H. Schwindt gezeigt, daß diese Leitfähigkeit mit letzten, bisher unmeßbar kleinen Wasserspuren zusammenhängt. Danach kann man sich von dem Leitfähigkeitsvorgang folgende Vorstellung machen: Der Anteil dissoziierter Wassermoleküle nimmt nach dem Massenwirkungsgesetz mit abnehmender Konzentration stark zu, so daß der größte Teil derselben dissoziiert sein dürfte bei einem dem viel kleineren Anteil undissoziierter Moleküle entsprechenden Partialdruck. Über die Tatsache der Anlagerung der so entstandenen Protonen an Hydroxylgruppen des Alkohols dürfte kein Zweifel bestehen.

Bei Anlagerung derselben an einen polaren Assoziationskomplex nach dem Schema

$$\begin{matrix} & & & & & & \\ HO\cdots & (HO)_n & \cdots HO & \cdots H^+ \\ & \diagdown & & \diagdown & & \diagdown \\ & R & & R & & R \end{matrix}$$

unter Vermittlung von Wasserstoffbrücken (für $n = 0$ oder 1 oder > 1) ist nach allen bisher bekannten Vorstellungen über die Wasserstoffbrücke die Zugehörigkeit des Protons zu einem ganz bestimmten Nachbar-Sauerstoffatom nicht festgelegt. Das bedeutet aber, daß im oben angeführten Assoziationskomplex bei entsprechend günstiger Lage zum elektrischen Feld für ein auf der rechten Seite sich anlagerndes Proton auf der linken Seite eines abgegeben werden kann. Dieser Mechanismus vermag die Leitfähigkeitssteigerung bei polarer Assoziation sehr einfach zu deuten.

Frankfurt a. M., *Dechema*, Abt. Forschungs- und Beratungsstelle, den 13. September 1939. P. Wulff.

[1]) Vgl. 6. Mitt.: Z. physik. Chem. **39**, 322 (1938).

[2]) Zur Zeit im Druck Z. physik. Chem. B.

Besprechungen.

Jahresbericht der Photographie, Kinematographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1937. Unter Mitarbeit zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Hellmuth Frieser und Herbert Staude. Bd. I. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. VIII, 598 S. und 26 Abbild. 15 cm × 23 cm. Preis brosch. RM 43.20, geb. RM 44.80.

Die Herausgeber haben mit über 30 Fachleuten die dankenswerte Aufgabe in Angriff genommen, jährlich über das Gesamtgebiet der Photographie und ihrer wich-

tigsten Anwendungen aus der zum Teil weit verstreuten Fach- und Patentliteratur möglichst umfassend und kritisch zu berichten. Der vorliegende Bericht 1937 greift noch zum Teil in frühere Jahre zurück. Die Stoffteilung, die eine gelegentliche Überschneidung der einzelnen Gebiete nicht ganz vermeiden ließ, unterscheidet zwischen den Hauptkapiteln: I. Photographie (349 S.), II. Kinematographie (108 S.), III. Reproduktionstechnik (44 S.), IV. Verschiedenes (86 S.). Der I. Abschnitt zerfällt in die 9 Unterabteilungen: Allgemeines, Grenzgebiete (Photophysik und -chemie, Photometrie), Theorie der photographischen Prozesse, Herstellung photographischer Schichten, ihre Prüfung und Eigenschaften, ihre Verarbeitung, Farbenphotographie, Lichtpausverfahren, Anwendungen (Mikro, Röntgen, Stereo, Photogrammetrie, Kriminalphotographie). Der II. Abschnitt enthält Bildkinematographie, Tonfilm und Fernsehen, der III. Abschnitt Hoch-, Flach-, Tiefdruckverfahren, Maschinen, Werkstoffe und schließlich der IV. Abschnitt u. a. Normfragen und ein Patentregister, aufgeteilt nach den Ländern Deutschland, Österreich und Frankreich, diese nach Klassen geordnet. Am Ende des Bandes findet sich ein achtseitiges Namenregister, das die Herausgeber späterhin noch durch ein Sachregister zu ergänzen gedenken.

Wie das Vorwort bereits betont, konnte wegen der Vielzahl der Referenten noch keine ganz einheitliche Form der Berichte durchgeführt werden; so finden wir neben der vom Chem. Zbl. und von den Physik. Ber. her gewohnten Art der Referate über Einzelarbeiten auch Gebietsübersichten (z. B. über Photogr. Optik, S. 203). Ferner ist für den Leser zu beachten, daß er Kamerafragen im 6. Kapitel neben der Dunkelkammerbehandlung der Schichten findet. Hier wäre vielleicht doch eine vollständige Spaltung des Stoffes in 2 Kapitel zu erwägen, nachdem die Trennung durch die Anordnung praktisch ohnehin bereits vollzogen ist. Eine weitere Frage ist die nach der Anwendung der Dezimalklassifikation, die sich in der Fachliteratur bekanntlich Eingang sucht, aber wegen ihrer formalen Abstraktion noch keine sehr willige Aufnahme gefunden hat. Der Abschnitt Belichtungsmesser (S. 194), ebenfalls ein sachlich gegliederter Gebietsbericht, ist streng im Sinne der DK. gegliedert, ohne daß ihr Formalismus beim Lesen hindert; dennoch lernt man, daß ein selbstregelnder, gekuppelter Belichtungsmesser die DK.-Zahl 771.376.35.139 besitzt. In dieser unaufdringlichen Form besteht eine Möglichkeit, das DK.-System nutzbringend einzusetzen und damit der Allgemeinheit näher zu bringen.

Trotz der von den Herausgebern selbst empfundenen kleinen Mängel ist der neue photographische Jahresbericht von allen Fachkreisen lebhaft und dankbar begrüßt worden, denn er füllt eine seit dem Eingehen von EDERS Jahrbuch empfindlich fühlbare Lücke aus.

J. EGGERT, Leipzig.

EICHLER, O., **Kaffee und Koffein.** Berlin: Julius Springer 1938. V, 160 S. und 24 Abbild. 14 cm × 22 cm. Preis kart. RM 8.70.

In dem vorliegenden Buch werden die bisherigen Forschungsergebnisse über den Einfluß des Kaffees und seines hauptsächlich wirksamen Bestandteiles, des Koffeins, auf die verschiedenen Organe und Lebensfunktionen, so auf Zentralnervensystem (Verstand, Gefühle, Anschauung, Urteilskraft, Gedächtnis u. a.), Muskel und Arbeit, Kreislauf, Niere, Darmkanal, Stoffwechsel und Fortpflanzung behandelt. In knapper, aber klarer und leichtverständlicher Darstellung wurden die vorhandenen zahlreichen, in der Literatur verstreuten Angaben gesammelt, auf Grund vieljähriger eigener Erfahrung kritisch beleuchtet, sorgfältig ausgewertet und durch eigene Versuchsergebnisse ergänzt. Aus den gesamten Darlegungen zieht Verf. den Schluß, daß Koffein in den in Form des üblichen Kaffeegenusses aufgenommenen Mengen lediglich eine milde, gut dosierbare Wirkung auf das Zentralnervensystem ausübt, aber keine Nebenwirkungen, Entziehungssymptome, Sucht oder pathologisch-anatomische Veränderungen hervorruft, also — im Vergleich zu Alkohol und Nicotin — durch hohe Harmlosigkeit ausgezeichnet ist. Das Buch bildet nach der physiologisch-pharmakologischen Seite hin eine wertvolle Ergänzung der Darstellung der Chemie des Kaffees und Koffeins im Handbuch der Lebensmittelchemie. Nicht weniger als 484 Literaturzitate führen zu den Originalquellen, aus denen Verf. geschöpft hat; ein Namen- und Sachregister erleichtert dem Leser die Auffindung gewünschter Einzelheiten.

J. GROSSFELD, Berlin.

Mitteilungen aus der Entomologie.

Über die Wirtswahl bei Insekten.

Zum Problem der Wirtswahl bei parasitären Insekten liegen eine Reihe neuerer Arbeiten vor, die zur Klärung dieses sehr schwierigen Fragenkomplexes beitragen. Angewandte wie allgemeine Entomologie sind an diesem Probleme gleich stark interessiert. Die Untersuchungen von BAX [The senses of smell and sight in Glossina swynnertoni, Bull. ent. Res. **28**, 539—585 (1937)] beschäftigen sich mit der Frage, inwieweit der Geruchs- oder der Gesichtssinn bei der Tsetsefliege (*Glossina swynnertoni*) beim Auffinden der Wirte beteiligt sind. Umfangreiche Freilandversuche sind zu diesem Zwecke angestellt worden. Bei den Geruchsversuchen wurden die Glossinen in einer großen Arena (36 m im Durchmesser) von 2 m Wandhöhe untergebracht, wobei die Wand aus dem gleichen Steppengras bestand, wie es die natürliche Umgebung der Tsetsen bildet. Eine Sicht der Wirte war ausgeschlossen, denn diese wurden hinter der Wand vorbeigeführt oder aufgestellt, so daß der Wind nur den von den Versuchstieren (Ochsen u. a.) bzw. Versuchspersonen stammenden Geruch durch die Wand hindurch zum Käfig der Tsetsen hintragen konnte. Die Männchen reagierten noch bei 54 m Entfernung der Versuchstiere und die Weibchen bis zu 33 m. Der Geruch, der von den Ochsen ausging, war zweifelsohne wirksamer als der Geruch, der von den Menschen ausging. Geräusche, wie Schnauben und Trampeln der Versuchstiere, lösten keinerlei Reaktionen aus. — Bei Sichtversuchen wurden die Glossinen in großen, prismatisch geformten Glaskästen untergebracht und mittels Fernrohr beobachtet, um Störungen durch die Bewegungen des Beobachters auszuschalten. Die Versuchstiere wurden diesmal mit der Windrichtung vorbeigeführt, so daß sie von den Fliegen zwar gesehen werden konnten, jedoch eine geruchliche Beeinflussung ausgeschlossen war. Noch bei 135 m Entfernung der Versuchstiere konnten Reaktionen bei männlichen Fliegen und bis zu 3 m bei weiblichen Fliegen festgestellt werden. Interessant ist die weitere Feststellung, daß die Fliegen auch Reaktionen zeigten, wenn an Stelle der dunkelgefärbten Ochsengespanne eine gleichgroße, schwarze Wand auf demselben Hintergrunde (Steppengraswand) aufgestellt wurde.

Diese Beobachtungen können wohl so gedeutet werden, daß die Glossinen wohl die Kontrastwirkung, aber nicht die Formen im einzelnen wahrnehmen. — Die praktische Bedeutung dieser Versuche für die Bekämpfung der Tsetsen, und damit der Schlafkrankheit, liegt auf der Hand.

Die Wirtswahlversuche von ŁAING [Observations on the finding of hosts by Alysia manducator, Mormoniella vitripennis a. Trichogramma evanescens, J. anim. Ecol. 6, 298—317 (1937)] sind im Laboratorium mit eigens konstruierten Wahlapparaten ausgeführt worden. LAING benutzte als Parasit die Schlupfwespen Alysia und Mormoniella, welche Fliegenpuppen anstechen, und Trichogramma, welche Mehlmotten- und Kornmottenеier parasitiert. Aus seinen Versuchen geht hervor, daß Alysia und Mormoniella erst eine bestimmte Situation suchen und dann erst in dieser Situation den Wirt selbst, wobei sie sich sowohl des Geruchs, wie des Gesichts-, wie des Tastsinnes bedienen. *Alysia* z. B. stach in Watte, die mit Aasgeruch beladen war, der von derselben Lokalität stammte, wie die Fliegenpuppen, die aber selbst keine Fliegenpuppen enthielt. *Trichogramma* wiederum verhielt sich Sandkörnern gegenüber, die die gleiche Form und Größe wie die Mehlmotteneier hatten, zunächst so, wie wenn es sich um Eier handelte, d. h. sie bediente sich zunächst des Gesichtssinnes und dann erst identifizierte die Schlupfwespe diese Körper genauer mit Hilfe des Geruchs- und Tastsinnes und entschied, ob tatsächlich Eier oder Fremdkörper vorlagen.

Nr.	Herkunft der Nem., d. h. gezüchtet aus	Im Olfactometer die Wahl zwischen	Erfolg in Prozent
I.	Eph.	Hafermehl — leer	Hafermehl 59 — leer 41
II.	Eph.	Eph. Lv. — leer	Eph. Lv. 87 — leer 13
III.	Eph.	Eph. Lv. — Mel. Lv.	Eph. 85 — Mel. 15
IV.	Eph.	Mel. Lv. — leer	Mel. 51 — leer 49
V.	Mel.	Eph. Lv. — leer	Eph. 84 — leer 16
VI.	Mel.	Eph. Lv. — Mel. Lv.	Eph. 66 — Mel. 34
VII.	Mel.	Mel. Lv. — leer	Mel. 66 — leer 34
VIII.	Eph. (+ Mel.)	Mel. Lv. — leer	Mel. 62 — leer 38
IX.	Eph. (+ Mel.)	Eph. Lv. — Mel. Lv.	Eph. 83 — Mel. 17
X.	Mel. (+ Eph.)	Eph. Lv. — Mel. Lv.	Eph. 75 — Mel. 25
XI.	Mel. (+ Eph.)	Mel. Lv. — leer	Mel. 73 — leer 27
XII.	Eph. (Kokons in Gel.-Kaps.)	Eph. Lv. — Mel. Lv.	Eph. 89 — Mel. 11

Die Arbeit von THORPE und JONES [Olfactory conditioning in a parasitic insect and its relation to the problem of host selection. Proc. roy. Soc. Lond. B. 124, 56—81(1937)] bildet einen Beitrag zum Problem der Entstehung ökologischer Rassen bei polyphagen parasitären Insekten. Eigentlich handelt es sich um 2 Probleme: um das der Auffindung und Wahl des richtigen Wirtes und um das der Entstehung ökologischer Rassen. — Als Versuchstiere dienten: 1. die europäische Rasse der Mehlmottenschlupfwespe *Nemeritis canescens* (Abkürzung: Nem.), von der schon durch frühere Versuche [MURR, Z. vergl. Physiol. 11, 210—270 (1930)] bekanntgeworden war, daß sie ihren fast ausschließlichen Wirt, die Mehlmotte *Ephestia* (Eph.), mit Hilfe des in den Antennen lokalisierten Geruchssinnes findet. Nach dieser Seite hin war also eine Frage schon gelöst; 2. die kleine Wachsmotte *Meliphora* (Mel.) [*Achroea*[1])], welche auch von Nem. parasitiert wird; 3. die gewöhnliche Mehlmotte *Ephestia*. — Die Nem. wurden teils in Eph., teils in Mel., aber in streng isolierten Räumen gezüchtet und dann zum Versuch verwendet. Als Versuchsgerät diente ein dreischenkliges, in der Arbeit beschriebenes und abgebildetes Olfaktometer nach MC. INDOO. — Die Schlupfwespen wurden zunächst in den unpaaren Schenkel eingesetzt und konnten dann frei wählen zwischen Eph.- bzw. Mel.-Duft, der in je einem der paarigen Schenkel geboten wurde im entgegenkommenden Luftstrom, welcher über die Raupe der genannten Wirte strich. Im ganzen sind 12 verschiedene Versuchsreihen ausgeführt worden, deren Ergebnisse eine genaue, statistische Auswertung erfuhren. Die Versuche wurden wie folgt variiert:

Bei Versuchsgruppe VIII und IX wurden die Nem. (aus Eph.) kurz nach dem Schlüpfen in enge Berührung mit Meliphora (+ Mel.) gebracht, also gleichsam mit deren Duft „beladen" bzw. „vertraut" gemacht und dann erst zum Olfaktometerversuch verwendet. Und umgekehrt wurden in Gruppe X und XI Nemeritis aus Mel. wieder mit Ephestia (+ Eph.) zusammengebracht, um den Mel.-Duft zu verwischen bzw. zu überlagern.

Aus allen Ergebnissen schließen die Verff. folgendes: Die Neigung der Nem., Raupen von Eph. als Wirte aufzusuchen, ist erblich fixiert, und dieser Neigung folgt Nem. auch, wenn der zweite Wirt Mel. vorhanden ist. Selbst Nem., die durch 8 Generationen in Mel. gezüchtet wurden, zeigten keine verstärkte Neigung, diesen Nebenwirt dann zu bevorzugen. Besonders die Ergebnisse der Verff. in Gruppe V und VI bestärkten diese Auffassung. Wenn aber Nem. aus Mel. gezogen sind, so sucht ein kleiner Teil der Schlupfwespen auch bei Gegenwart von Eph.-Larven die Mel.-Larven mit auf. Aber dies ist nach Ansicht von THORPE und JONES nicht als erblich fixiert aufzufassen, da diese abweichende Neigung schon dadurch bewirkt werden kann, daß man Nem. vor und kurz nach dem Schlüpfen in engen Kontakt mit Meliphora bringt. Nur eine zusätzliche Neigung kann man feststellen. Wenn man nämlich Nemeritis mit Mel.-Duft belädt und ihnen dann außer dem üblichen Wirt (Eph.) auch den Nebenwirt (Mel.) bietet, so sucht ein Teil der Schlupfwespen auch letzteren auf. Bemerkenswert ist aber, daß man diese zusätzliche Neigung wieder zum Verschwinden bringen kann durch erneute enge Berührung mit dem Hauptwirt (Gruppe X und XI [+ Eph.]). Nem., die ihre Kokon- und Puppenzeit in Gelatinekapseln durchmachten, suchten durchgängig die Mehlmotte als Wirt auf. Die Verff. betonen, daß es sich um Ergebnisse im Laboratorium handelt und daß übereilte Schlüsse für das Freileben nicht gezogen werden sollen. Immerhin erscheint ihnen die Möglichkeit einer präimaginalen geruchlichen Einwirkung von we-

[1]) Verff. haben in Amerika einen Nemeritis-Stamm gefunden, welcher, wenn auch schwer, die große Wachsmotte (*Galleria*) parasitiert und diese Nem.Rasse läßt sich auch in der kleinen Wachsmotte züchten, doch wurden diese Stämme von THORPE und JONES nicht benutzt.

sentlicher Bedeutung für das ganze Problem. — Ergänzend sei vom Ref. hinzugefügt, daß nach seinen eigenen Versuchen in einem 140 cbm großen Laboratoriumsraum die freilebende Mehlmottenschlupfwespe Nem. ebensogut die Eph.- wie Mel.-Kulturen anflog und parasitierte. Auch ist Ref. der Ansicht, daß Nem. in ihrer Heimat (Mittel- und Osteuropa) noch mehr Wirte hat, als nur Ephestia [vgl. HASE, Arb. morph. u. taxon. Entomol. aus Bln.-Dahlem **4**, 47—61 (1937)].

Ein neues Beispiel biologischer Schädlingsbekämpfung.

Der durchschlagende Erfolg der sog. biologischen Bekämpfung[1]) der Orangenschildlaus *Icerya* mit Hilfe des Käfers *Novius cardinalis*, ist genugsam beschrieben worden, gleichsam als Musterbeispiel dieses Verfahrens überhaupt. Ähnliche Erfolge biologischer Bekämpfung werden jetzt aus Australien bekannt, wo es endlich gelungen ist, die Kakteen-(Opuntien-)Plage mit Hilfe verschiedener Insekten erfolgreich zu bekämpfen. Nach den letzten Nachrichten ist die Einführung und Vermehrung des Schmetterlings *Cactoblastis cactorum*, von besonders gutem Erfolg gewesen. Aber auch die Blattwanze *Chelinidae tabulata* und die Schildlaus *Dactylopius tomentosus* haben sich, je nach der zu bekämpfenden Kakteenart, als brauchbar erwiesen. Tausende von Quadratkilometern guten Landes sind durch Anwendung dieses Bekämpfungsverfahrens für die Kultur gleichsam zurückerobert worden. — Auch eine andere Unkrautplage Australiens — die Überwucherung weiter Landstriche durch das eingeschleppte Johanniskraut (*Hypericum perforatum*) — versucht man mit Hilfe von Insekten, insbesondere durch den Käfer *Chrysomela hyperici* Forst., zu bekämpfen.

Wo in den tropischen und subtropischen Ländern Großkulturen von Schädlingen bedroht werden, versucht man immer wieder dieses Verfahren in Anwendung zu bringen, vorausgesetzt, daß die allgemeinen ökologischen Verhältnisse Erfolg versprechen.

Über einen erfolgversprechenden neuen Versuch dieser Art in Columbien berichtet MURILLO in seiner kürzlich erschienenen Monographie [Sentido de una lucha biologica (Die Bedeutung einer biologischen Bekämpfung). Rev. Acad. colomb. Ci. axact. etc. **1**, 376—410 (1937)]. Die Baumwollpflanzungen Columbiens werden durch den „roten Kapselwurm" — es ist die Raupe des Schmetterlings *Sacadodes pyralis* DYAR — aufs schwerste bedroht. Der Falter legt seine Eier an Blüte und wachsende Baumwollkapsel, wobei die Blütennektarien besonders anlockend für den Falter wirken. Durch den Raupenfraß wird die Kapsel ganz oder teilweise zerstört, was natürlich mit starkem Ernteausfall verbunden ist. MURILLO ging bei seinen Versuchen von Feldbeobachtungen aus. Er fand nämlich in Gegenden, wo der Baumwollbau noch ziemlich primitiv ist, wenig Schädlinge, während sie in Monokulturen verheerend auftraten. Die Nachprüfung ergab, daß bei primitivem Kulturbetrieb natürliche Feinde, in erster Linie eine Schlupfwespe (Braconide), die Massenvermehrung des Falters verhindern können, da sie infolge des Kulturbetriebes erhalten bleiben. Der Fall wurde zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, mit der Fragestellung, ob diese Braconide (die Bestimmung ergab, daß es sich um *Apanteles thurberiae* MUES. handelt) zur biologischen Bekämpfung des Kapselwurmes *Sacadodes* bei entsprechender Massenvermehrung geeignet ist. Dies ist das Fall, da die Vermehrungspotentiale beider Formen für dieses Verfahren entsprechend geeignet sind. Die Schlupfwespe hat in 90 Tagen 3—6 Generationen (d. h. in 15 Tagen ist eine Generation durchlaufen), während der Falter in 90 Tagen nur 2 Generationen hat. Günstig ist ferner, daß die Wespe immer nur eine Jungraupe kurz nach dem Einbohren ansticht und dann ein neues Opfer sucht. Die parasitierte Raupe frißt nach dem Anstechen kaum noch, jedenfalls nur oberflächlich, ohne nennenswerten Schaden anzurichten. Ein entsprechend durchgeführter Feldversuch fiel durchaus günstig aus. Es wurden 90% des Schädlings in rund 14 Tagen durch *Apanteles* parasitiert, und damit auf der behandelten Fläche die Ernte gerettet. Bei entsprechender praktischer Ausarbeitung verspricht demnach diese biologische Bekämpfung für Columbien von großer Wichtigkeit zu werden, da der genannte Baumwollschädling immer bedrohlicher auftritt.

[1]) Es wäre richtiger, an Stelle von „biologischer" Bekämpfung von „ökologischer" Bekämpfung zu sprechen, da man bei diesem Verfahren beabsichtigt, in irgendeiner Weise die ökologischen Verhältnisse nach einer bestimmten, von uns erwünschten Seite hin zu verschieben.

Blattlausmelkende Fliegen.

Daß viele Ameisen gewisse Blattläuse teils planmäßig züchten, teils frei aufsuchen, um nach Betrillerung die ausgeschiedenen Sekrettropfen der Läuse aufzulecken, ist genugsam bekannt. Wiederholt beobachtete HERZIG, wie er im Zool. Anz. **121**, H. 18/20 (1938), mitteilt, daß auch bestimmte, kleine Fliegen aus der Familie Milichiidae und Chamaemyiidae verschiedene Blattläuse in dieser Weise „melken". — Interessant ist auch die weitere, gleichzeitige Beobachtung des Verf., daß an den Blattläusen bereits melkende Ameisen diese Nahrungskonkurrenten zu fangen versuchten, was aber nicht gelang. In Biologenkreisen ist dieses Verhalten einheimischer Fliegen merkwürdigerweise so gut wie unbekannt, obgleich schon 1856 der amerikanische Entomologe FITSCH und 1912 CHR. ERNST [Biol. Zbl. **32**, 155 (1912)] und 1928 der Engländer MICHELMORE [Entomologist (Lond.) **61**, 90—91 (1928)] darauf aufmerksam machten. Ihre Beobachtungen bezogen sich aber zum Teil auf Bohrfliegen (Trypetidae) und auf Musciden (Fanniaarten). Demnach scheint diese Art der Nahrungsgewinnung unter den Fliegen weiter verbreitet zu sein.

ALBRECHT HASE.

Berichtigung.

In unserer Mitteilung: „*Über die isomeren 4,4'-Dioxy-γ,δ-diphenyl-n-hexene*" [Naturwiss. **27**, 567—568 (1939)] soll es auf Seite 567 in der Tabelle, in der die biologische Wirksamkeit angegeben ist, heißen: statt 4,4'-Dioxy-γ,δ-diphenyl-β-hexan 4,4'-Dioxy-γ,δ-diphenyl-β-hexen und statt 4,4'-Dioxy-γ,δ-diphenyl-n-hexen 4,4'-Dioxy-γ,δ-diphenyl-n-hexan.

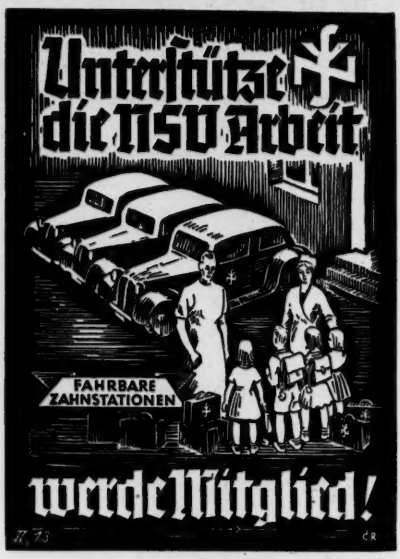
Wien, den 11. September 1939. II. Chemisches Universitätslaboratorium. F. v. WESSELY. A. KLEEDORFER.

Berichtigung.

In der kurzen Originalmitteilung von H. KIESSIG und W. PHILIPPOFF „*Röntgenographische und viskosimetrische Untersuchungen über die Wirkung von Zusätzen auf den Aufbau von Natriumoleatlösungen*" in Heft 35, S. 593 muß es S. 594, linke Spalte, 8. Zeile von oben statt 113 $Å^1$ heißen: 113 $Å^3$. Die Fußnoten 1 und 2 auf dieser Spalte sind zu streichen. Es liegt ein Versehen des Setzers vor.

Die Redaktion.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: FRITZ SÜFFERT, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.



Die NS-Volkswohlfahrt unterhält bereits 140 fahrbare Zahnstationen.

Die hochmolekularen organischen Verbindungen

Kautschuk und Cellulose

Von

Dr. phil. **Hermann Staudinger**

o. Professor, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.

Mit 113 Abbildungen. XV, 540 Seiten. 1932. Gebunden RM 52.—

... Dieses Buch enthält aber nicht nur die Entwicklung der synthetischen Hochpolymeren als Wissenschaft, sondern es gibt uns auch das Bewußtsein, daß die deutsche Chemie heute eine Schule mehr hat als früher, nämlich eine Schar junger Chemiker, die mit der schwierigen Bearbeitung der Hochpolymeren auf das beste vertraut ist und diese Kenntnisse in ihrem Beruf verwerten können. Die systematische Erschließung des Gebietes der synthetischen Hochpolymeren, ihre Rückwirkung auf die Strukturforschung der Cellulose, des Kautschuks und der Proteine sowie die Gründung einer hochpolymeren Schule in Deutschland, das sind die allgemeinen Verdienste der Forschertätigkeit, deren Zusammenfassung in dem Staudingerschen Buch vorliegt... Man merkt es der Darstellung an, daß sie unmittelbar einem lebendigen Laboratoriumsbetrieb entsprungen ist; die spezielle Substanz und ihre Eigenschaften stehen im Vordergrund des Interesses; die ungeheure Vielfältigkeit der Hochpolymeren ist ein anziehendes, aber auch erschwerendes Merkmal, und es bedarf einer kräftigen Hand, um den Faden nicht zu verlieren. Der Verfasser hat diese Hand, und wir müssen ihm in gleicher Weise dafür aufrichtig dankbar sein, daß er seine Untersuchungen durchgeführt und in dem vorliegenden Buch so ausführlich und gründlich dargestellt hat. Jeder, der das weite und schöne Gebiet der Hochpolymeren bearbeiten oder auch nur eingehend kennenlernen will, wird das vorliegende Buch mit bestem Erfolg als Führer und Lehrer benutzen. *„Die Naturwissenschaften"*

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Geometrische Kristallographie und Kristalloptik

und deren Arbeitsmethoden

Eine Einführung von

Dr. **Franz Raaz** und Dr. **Hermann Tertsch**

Privatdozent an der Universität Wien — tit. a. o. Professor an der Universität Wien

Mit 260 Textabbildungen. IX, 215 Seiten. 1939

RM 18.60

Der Übergang von der Erkenntnis der theoretischen Grundlagen und Gesetzmäßigkeiten in der Mineralogie zu deren praktischer Verwertung in den verschiedenen Untersuchungsmethoden pflegt Anfängern oder jenen, für die Mineralogie nur eine Hilfswissenschaft ist, wie etwa den Physikern, Chemikern und Pharmazeuten, bedeutende Schwierigkeiten zu bereiten. Die großen Lehrbücher — und mögen sie noch so ausgezeichnet sein — können den Fragen der Arbeitsmethodik kaum Raum geben, die methodischen Handbücher schrecken aber wegen ihres beträchtlichen Umfanges meist jene ab, denen es auf eine erste Orientierung in den Arbeitsweisen ankommt. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einer Einführung in das Gebiet und seine Arbeitsmethoden.

Aus dieser Erkenntnis heraus und aufbauend auf langjährige Erfahrungen im Unterrichts- und Praktikabetrieb an der Hochschule haben es die beiden Wiener Mineralogen unternommen, ein solches einführendes Werk zu schaffen.

Inhaltsverzeichnis:

A. Kristallographie. Von Dr. Franz Raaz. I. Die kristallographischen Grundgesetze. a) Gesetz von der Konstanz der Flächenwinkel. Anlegegoniometer. b) Das Symmetrieprinzip in der Kristallwelt. c) Das Parametergesetz. d) Das Zonengesetz. Das Zonensymbol. Die Zonenregeln. e) Kristallmessung mittels Reflexionsgoniometers. — II. Methoden der graphischen Darstellung der Kristalle. a) Bildhafte Darstellung (Parallelperspektive). b) Schematische Darstellungen. c) Konstruktion des Achsenverhältnisses bei Kristallen mit rechtwinkeligem Achsenkreuz. — III. Grundaufgaben der stereographischen Projektion. a) Konstruktive Durchführung (mittels Zirkel und Lineal). b) Die Anwendung des Wulffschen Netzes. — IV. Die Symmetriegesetze in der Kristallwelt und ihr Einfluß auf die Verteilung und die Form der Flächen. a) Das Symmetriezentrum. b) Drehungsachsen (Deckachsen), Gyren. Über die Möglichkeiten von Deckachsenkombinationen. c) Spiegelebene (Symmetrieebene) und deren Beziehung zum Symmetriezentrum. d) Achsen der zusammengesetzten Symmetrie (Achsen II. Art), Gyroiden: e) Flächensymmetrie. — V. Entwicklung der Kristallklassen auf Grund der fünf Prinzipien der Formbildung (fünf einfache Stufen der Symmetrie). — VI. Die 32 Kristallklassen in ihrer Gruppierung auf sieben Abteilungen (Kristallsysteme). a) Hauptzonenverband: Neunzonensystem. b) Die sieben Kristallsysteme. c) Kristallklassen mit centrogyroidaler Herleitung. — VII. Formenbeschreibung für die einzelnen Kristallsysteme mit Beispielen konstruktiver Darstellung in stereographischer Projektion. a) Triklines System. b) Monoklines System. c) Rhombisches System. d) Tetragonales System. e) Hexagonales System. f) Rhomboedrisches oder trigonales System. g) Kubisches oder tesserales System. — VIII. Zwillingsbildungen. a) Zwillingsgesetze. b) Ausbildung der Zwillingskristalle. — IX. Die Raumgittervorstellung über den Feinbau der Kristalle. a) Anfänge und Entwicklung der Theorien über die Kristallstruktur. b) Die 14 Bravaisschen Gitter (Translationsgruppen) und die Weiterentwicklung der Theorie durch L. Sohncke. c) Zusätzliche Symmetrieelemente des Feinbaues: Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen. d) Die Vollendung der Strukturtheorie. Die 230 Schoenfliesschen Raumgruppen.

B. Kristalloptik. Von Dr. Hermann Tertsch. I. Grundlagen im optischen Verhalten der Kristalle. a) Allgemeine Grundlagen. b) Farbe, Durchlässigkeit, Glanz. c) Doppelbrechung und Polarisation. d) Beziehungen zur Kristallsymmetrie. e) Die Brechungsquotienten doppelbrechender Kristalle. — II. Das Polarisationsmikroskop. a) Beobachtungen im Orthoskop. b) Beobachtungen im Konoskop. c) Auswählende Absorption — Pleochroismus. — III. Kristalle mit optischem Drehvermögen. a) Die Grunderscheinungen des optischen Drehvermögens. b) Die Arten optisch aktiver Substanzen. — IV. Beeinflussung des optischen Verhaltens der Kristalle. a) Einfluß der Temperatur auf die optischen Eigenschaften. b) Einfluß des Druckes auf die optischen Eigenschaften. c) Optische Anomalien. — Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder angezeigten Bücher sind durch alle Buchhandlungen zu beziehen.

Für den Textteil verantwortlich: Fritz Süffert in Berlin W 9; für den Anzeigenteil: Albert Meyer in Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 4. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig. — Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Printed in Germany.